



**KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH**

Institut für Festkörperforschung

**Wasserstoff in Niob, Tantal und  
Vanadium: Strukturen, Phasendiagram-  
me und Morphologien**

von

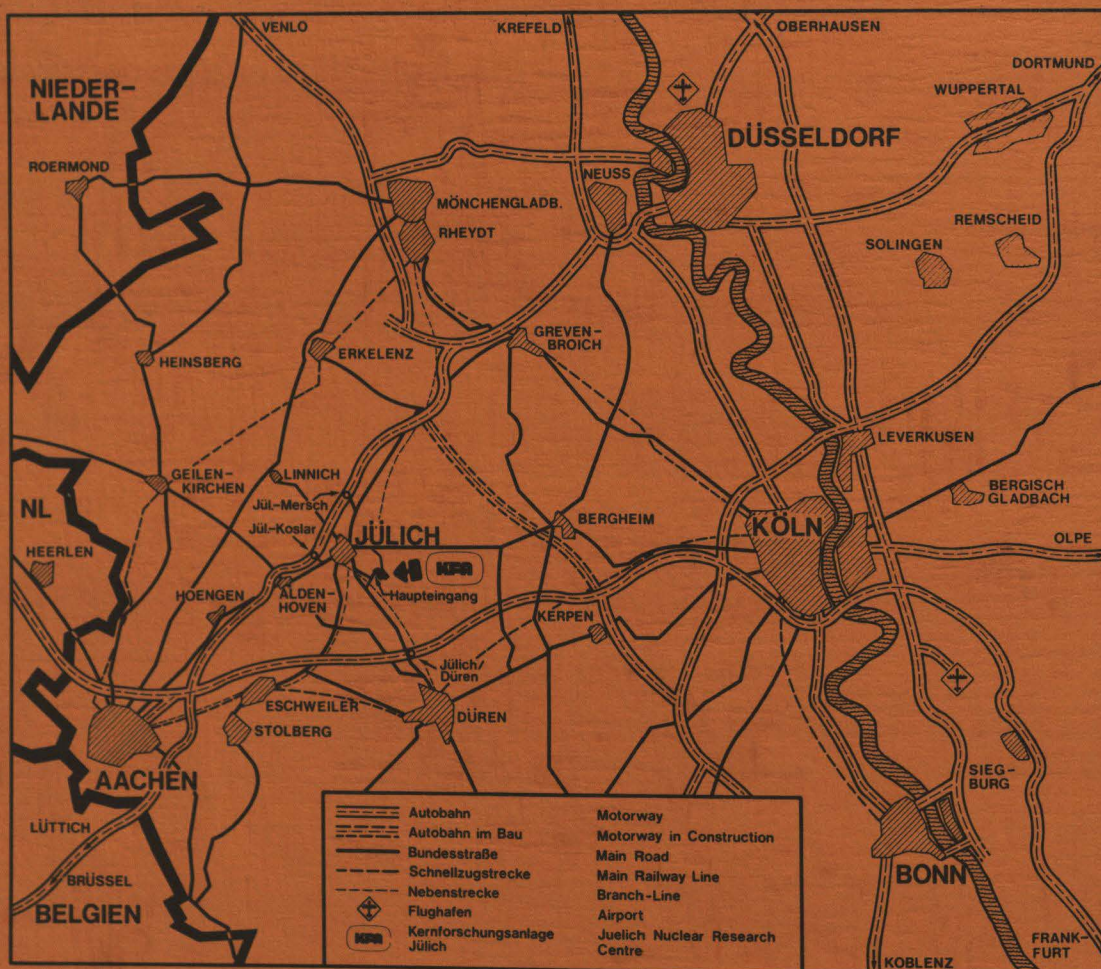
T. Schober

**Jül - Spez - 17**

**Juli 1978**

ISSN 0343-7639





Als Manuskript gedruckt

# Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 17

Institut für Festkörperforschung Jül - Spez - 17

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,  
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

# **Wasserstoff in Niob, Tantal und Vanadium: Strukturen, Phasendiagram- me und Morphologien**

von

**T. Schober**

**Diese Arbeit wurde der Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen der Rheinisch-West-  
fälischen Technischen Hochschule Aachen als Habilitationsschrift vorgelegt**

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden wesentliche Aspekte der Reaktionen der Metalle Niob, Tantal und Vanadium mit Wasserstoff und Deuterium behandelt. Nach einer Einführung in präparative Fragen werden experimentelle Techniken zur Untersuchung von Hydriden vorgestellt. Die verschiedenen auftretenden Hydrid-Strukturen werden im Detail besprochen. Bei Vanadium treten große Unterschiede zwischen den Strukturen der Hydride und Deuteride auf. Eingehend werden auch neuere Messungen der Phasendiagramme NbH, TaH, VH und VD dargestellt. Wiederum ergibt sich ein drastischer Isotopieeffekt zwischen den Systemen VH und VD. Zusätzlich zu Löslichkeitsmessungen bei geringen Konzentrationen wird eine Reihe von kalorimetrischen Daten dieser Systeme vorgestellt. Abschließend werden morphologische Fragen der Hydrid-Ausscheidungen behandelt, wobei auch auf eine wesentliche theoretische Arbeit zu diesem Thema eingegangen wird. In einem Ausblick wird am Ende der Arbeit der gegenwärtige Stand und mögliche weitere Richtungen der Hydrid-Forschung an den Metallen Nb, Ta und V kritisch beleuchtet.



## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Experimentelles	6
2.1. Präparative Fragen	6
2.2. Die Präparation von Hydridproben für die Elektronenmikroskopie (TEM)	7
2.3. Die Differentialthermoanalyse (DTA)	9
2.4. Optische Untersuchungen an Hydriden	10
3. Strukturen	12
3.1. Methoden der Strukturbestimmung	12
3.2. Der Doppelkraft-Tensor $P_{ij}$	15
3.3. Niob Hydride und Deuteride	18
3.4. Tantal-Hydride und Deuteride	27
3.5. Vanadium Hydride	34
3.6. Vanadium Deuteride	36
4. Phasendiagramme und Kalorimetrie	39
4.1. Allgemeines	39
4.2. Die Löslichkeit in verdünnten Lösungen	40
4.3. Die Systeme NbH und NbD	42
4.4. Die Systeme TaH und TaD	45
4.5. Die Systeme VH und VD	51
4.6. Der Isotopieeffekt bei Vanadium	56
4.7. Kalorimetrische Untersuchungen der Systeme Nb-, Ta-, V - H (D)	59
5. Morphologische Fragen	65
5.1. Elemente der Theorie von Wagner und Horner	65
5.2. Ausscheidungsmorphologien im NbH-System	69
5.3. Morphologische Ergebnisse im System TaH	91
5.4. Ausscheidungen in den Systemen VH, VD	94
6. Diskussion, Ausblick	102
Literaturverzeichnis	106



## 1. Einleitung

Nb, Ta und V gehören zu den Metallen, die Wasserstoff exotherm lösen<sup>+</sup>). Hierbei wird Energie abgegeben, wenn ein Proton in das Gitter eingebaut wird. Die atomare Löslichkeit sinkt mit zunehmender Temperatur. Anders ist es bei der endothermen Löslichkeit von Wasserstoff (z.B. in Cu), wo Energie benötigt wird, um den Wasserstoff einzubauen. Hier steigt die Löslichkeit mit der Temperatur an. Wasserstoff sitzt bei Nb, Ta und V auf Tetraeder-Zwischengitterlagen (Abb. 1a) und kann entweder statistisch verteilt oder geordnet in einem Wasserstoffgitter vorliegen. Im letzteren Falle hat man eine geordnete Wasserstoff-Legierung.

Neben der atomaren Lösung und der Besetzung von Zwischengitterplätzen ist die hohe Beweglichkeit des Wasserstoffs bemerkenswert, die sich bei Zimmertemperatur in Diffusionskonstanten der Größenordnung  $10^{-4} - 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  (Abb. 2a, b, c) ausdrückt. Solche D-Werte entsprechen  $10^{11} - 10^{12}$  Platzwechselsprüngen  $\text{sec}^{-1}$  und liegen einige Größenordnungen höher als für die Diffusion von C, N, O in diesen Metallen. Die Beweglichkeit von H entspricht der von Wassermolekülen in einer Flüssigkeit. Auch relativ große Proben werden also in kurzer Zeit von Wasserstoff durchdrungen; die Legierung kommt sehr schnell ins thermodynamische Gleichgewicht. Aus demselben Grund können auch noch Phasenumwandlungen, die bei extrem tiefen Temperaturen ( $\sim 50 \text{ K}$ ) auftreten, beobachtet werden<sup>++</sup>). Metastabile Hydride gibt es erst bei sehr tiefen Temperaturen, eventuell auch gar nicht.

Der Wasserstoff weitet auch das Metallgitter auf; typisch ist der Wert  $\frac{\Delta a}{a} = 5 \cdot 10^{-4}$  pro Atomprozent bei Nb. In bestimmten Temperaturbereichen kann H bis zu sehr hohen Konzentrationen<sup>+++</sup>)

---

<sup>+</sup>) Diese Gruppe der Metalle umfaßt u.a.: Y, La, Ac, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Pd, die seltenen Erden und Aktiniden.

<sup>++</sup>) Die üblichen metallkundlichen Umwandlungen beginnen oberhalb 500 K.

<sup>+++</sup>) Die Konzentration wird hier durch das Atomverhältnis M/H in % ausgedrückt.



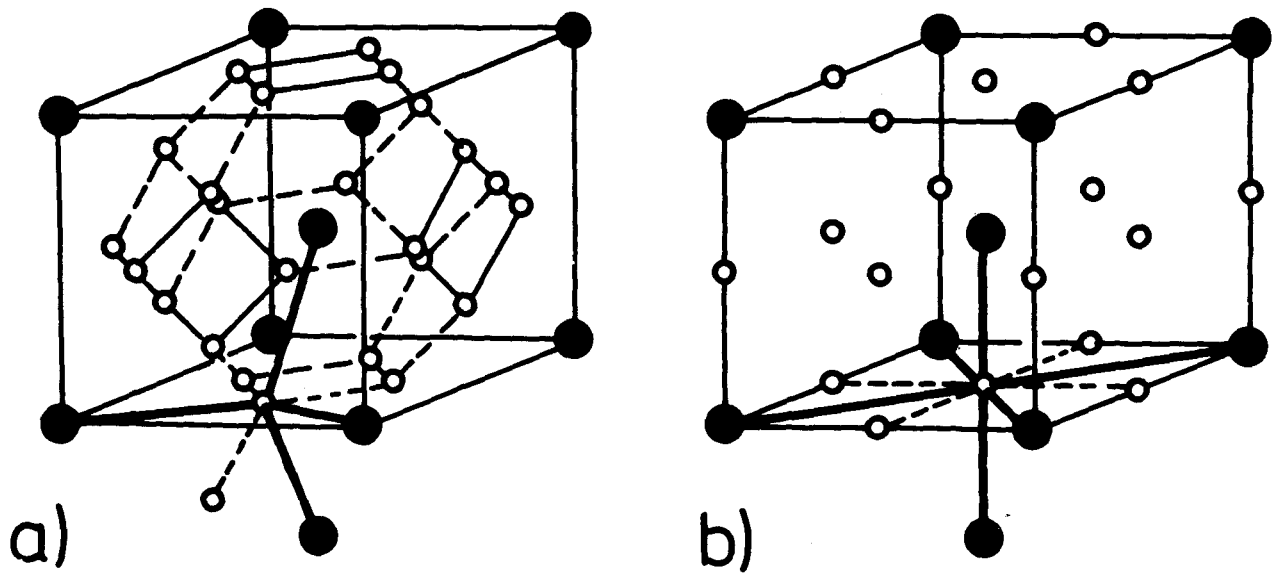
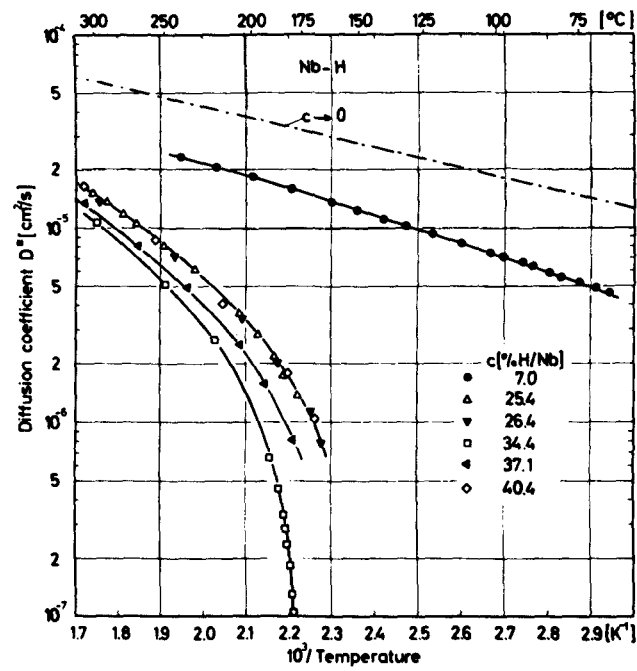


Abb. 1: Tetraederlagen (a) und Oktaederlagen (b) im k.r.z. Gitter.



a)

Abb. 2: H-Diffusionskoeffizienten (nach H.C. Bauer et al.)  
a) Makroskopisches  $D^+$ , H in Nb  
b) " "  $D^+$ , H in Ta  
c)  $D^+$  und  $D$  für H in V /113/



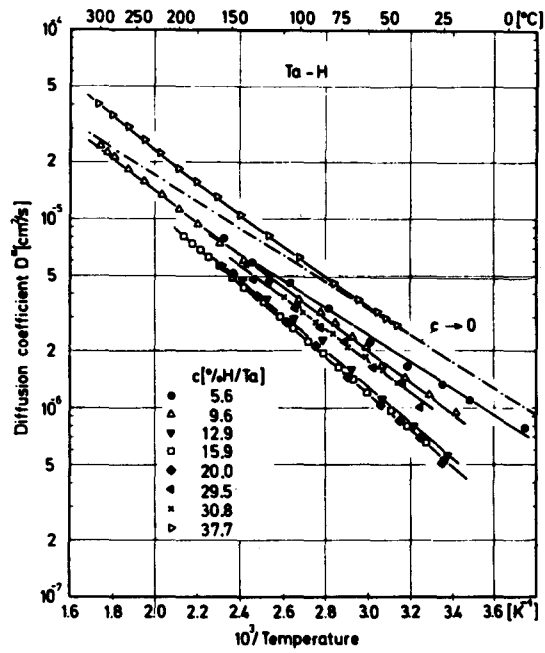


Abb. 2b

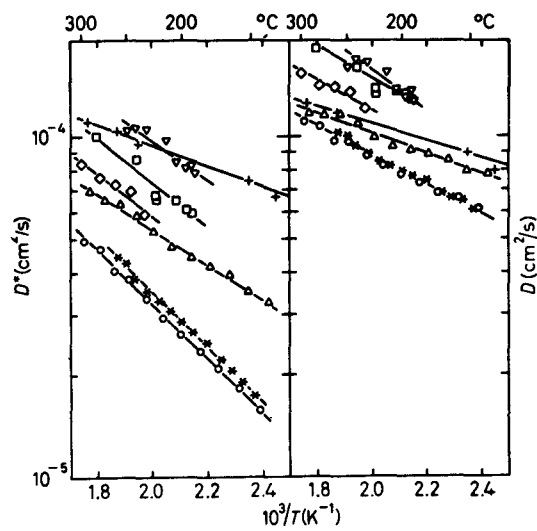


Abb. 2c

$D^+$  = gemessene  
Diffusionskonstante

$D$  = korrigierte Werte  
(wegen des Einflusses von  $\partial\mu/\partial\rho$ )

- +  $c = 0,02$
- $\Delta$   $c = 0,11$
- \*  $c = 0,22$
- $\circ$   $c = 0,26$
- $\diamond$   $c = 0,35$
- $\square$   $c = 0,39$
- $\nabla$   $c = 0,45$

( $\leq 100\%$ ) in statistischer Verteilung vorliegen. Dieser Zustand entspricht nach G. Alefeld dem einer Flüssigkeit /1/. Kühlt man solche Legierungen ab, werden sich geordnete Phasen mit meist nicht-kubischer Symmetrie bilden. Das ist im Alefeld'schen Gittergas-Model /1/ der Zustand des festen Körpers. Die Gasphase ist in den stark verdünnten Lösungen von H in Nb, Ta, V realisiert. Die topologische Äquivalenz von einigen M-H Phasendiagrammen mit T- $\rho$  Diagrammen realer Gase ist eingehend begründet worden /2/.

Eine weitere Komplikation ist das Auftreten von Leerstellen in den geordneten Hydriden, die bei hohen Temperaturen statistisch verteilt sind. Bei tiefen Temperaturen hat man eine Ordnung dieser Leerstellen und damit verbundene Phasenumwandlungen der Hydride. Die M-H Phasendiagramme sind demnach bei tiefen Temperaturen und höheren Konzentrationen relativ komplex.

Eine sehr große technische Bedeutung besitzen Hydride wegen ihrer Rolle bei der Wasserstoffversprödung von Metallen. Viele M-H Verbindungen können sich in einer Wasserstoffatmosphäre (mit und ohne äußere Spannungen) bilden und dann durch Rißbildung zu einem Bruch führen<sup>+</sup>). Eine Wasserstoffaufnahme ist ebenfalls bei den Materialien unerwünscht, die in der Supraleitungstechnologie eingesetzt werden, wie NbTi,  $V_3Si$ ,  $V_3Ga$  etc.. Bei der Fusionsreaktor-Technologie werden diese Hydridfragen ebenfalls eine große Bedeutung haben, da im Fusionsreaktor die metallischen Wandmaterialien mit dem Deuterium- und Tritium-Plasma in Berührung kommen können.

Eine weitere sehr wichtige Einsatzmöglichkeit von Hydriden ist die Speicherung von H, D und T in Form von Metallhydriden. Dabei

---

<sup>+</sup>) Ein typisches Beispiel ist der Spröddbruch von Tantalbehältern in der chemischen Industrie, der durch Hydridbildung ( $\epsilon$ -TaH) verursacht wird. Ein weiteres Beispiel ist die Versprödung von Zr und Zr-Legierungen (z.B. Zirkaloy), die intensiv in der Reaktortechnologie eingesetzt werden.

werden Dichten des Wasserstoffs erzielt<sup>+</sup>), die über der im flüssigen Wasserstoff liegen. Die für den technischen Einsatz (z.B. in Kraftfahrzeugen) vielversprechenden Verbindungen sind: FeTi, Mg<sub>2</sub>Ni und LaNi<sub>5</sub>.

In der vorliegenden Arbeit wird über Hydride von Nb, Ta und V berichtet, die in den letzten 2 Jahrzehnten zusammen mit Pd mit abnehmender Häufigkeit in folgender Reihenfolge untersucht worden sind: Pd-Nb-Ta-V. Die Gruppe Vb Metalle dienten als Modellsubstanzen für die Reaktionen von Metallen mit Wasserstoff. Es wird hier eine Übersicht über die wesentlichen Arbeiten bezüglich Strukturen, Phasendiagrammen und Ausscheidungsmorphologien gegeben. Frühere Übersichtsarbeiten sind in /3-7/ erschienen.

---

<sup>+</sup>) Verbindungen der Stöchiometrie MH<sub>3</sub> sind keine Seltenheit.



## 2. Experimentelles

### 2.1. Präparative Fragen

An die verwendeten Nb, Ta und V-Hydrid-Proben müssen im allgemeinen folgende Forderungen gestellt werden: (1) Einkristallinität des Ausgangsmaterials um Orientierungseinflüsse auszuschalten<sup>+</sup>), (2) höchstmögliche Reinheit des Ausgangs-Metalls, (3) Homogenität des Wasserstoffs in der Probe<sup>++</sup>), (4) geringe Versetzungsdichte im Ausgangsmaterial, (5) keine Kontamination durch O, N, C etc. bei der Beladung mit H<sub>2</sub>.

Punkt (1) ist in der Regel leicht zu erfüllen. Punkt (2) wird bei Nb und Ta durch UHV-Entgasung und Entkohlung /4/ nach der Reinigung von substitutionellen Fremdatomen erzielt. Bei Vanadium muß man z.B. ein Titangetter-Verfahren /8/ anwenden, um Restwiderstandswerte um 600 zu erzielen. Reines Entgasen bei hohen Temperaturen führt nicht zu einer wesentlichen Reinigung; hier wird man nur Restwiderstandsverhältnisse von ca. 20 erhalten. (3) Der Wasserstoff wird homogen in der Probe verteilt sein, wenn man bei hohen Temperaturen (450 - 600 °C) aus der Gasphase belädt und langsam abkühlt. Das elektrolytische Beladungsverfahren führt meist zu sehr inhomogenen Proben /9,10/, obwohl es sehr einfach und zeitsparend ist. Punkt (4): eine geringe Versetzungsdichte ( $\sim 10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ) wird bei Nb und Ta schon durch die UHV-Entgasung bei 2300 °C sichergestellt. Die anschließende Formgebung sollte schonend geschehen, am besten durch elektrolytische Poliermethoden /11/, oder mit Funkenerosion, wobei die ca. 100 µm dicke Schädigungsschicht abgeätzt werden sollte. Die Perfektion der verwendeten Kristalle und der produzierten Hydride läßt sich mit  $\gamma$ -Strahl-Beugungsmethoden /12/ leicht kontrollieren.

Eine Kontamination (Punkt 5) bei der Beladung läßt sich bei elek-

---

<sup>+</sup>) Falls die hydrierten Proben sich im  $\beta$ -Phasengebiet befinden, weisen sie immer Domänen auf. Dadurch geht die ursprüngliche Einkristallinität verloren.

<sup>++</sup>) Wegen dieser Forderung ist die Verwendung von hydrierten Pulverproben (z.B. für Röntgenmethoden) sehr problematisch.

trolytischen Techniken mit Sicherheit ausschließen. Bei Beladungen aus der Gasphase müssen UHV-Geräte und Pd-Reinigungszellen benutzt werden, um eine Aufnahme von O, N und C durch die Probe weitgehend zu verhindern /4/. Diese Probleme werden fast völlig vermieden, wenn Pd-beschichtete Proben und Beladungstemperaturen um 200 °C verwendet werden. Eine einfache Technik zur Herstellung Pd-beschichteter Proben besteht darin, eine dünne (25 µm) Pd-Folie durch Punktschweißen auf die Metallprobe zu heften /13/<sup>+</sup>). Das Verfahren wird schematisch in Abb. 3 gezeigt. Abb. 4 zeigt die Konzentration von Tantalhydriden in Abhängigkeit von dem angelegten Druck, wenn obige Methode /13/ angewendet wird. Die analoge Kurve für V-D zeigt Abb. 5. Mit dieser Technik können höhere H-Konzentrationen in Massivproben von Nb, Ta und V erzeugt werden, als mit den herkömmlichen Verfahren.

## 2.2. Die Präparation von Hydridproben für die Durchstrahlungselektronenmikroskopie (TEM)

Für die Präparation für eine TEM-Untersuchung von Nb-, Ta-, V-Hydriden sind folgende Punkte und Verfahren wesentlich und z.T. erst in den letzten Jahren entwickelt worden:

- es sollte nach der Beladung elektropoliert werden (andernfalls verformen sich die gedünnten Bereiche zu stark).
- Eine O,N-Kontamination bei der Beladung ist unbedingt zu vermeiden. (Oxide oder Nitride können Hydridphasen vortäuschen /17/).
- Oft ist der Einsatz von Elektrolyten sinnvoll, die nicht zu einer weiteren Wasserstoff-Aufnahme durch die Proben führen. Solche Lösungen sind für Nb entwickelt worden /18/, Ta /19/, V /20/ und Pd /21/.

---

<sup>+</sup>) Die konventionelle Methode ist, Pd unter UHV-Bedingungen auf thermisch von Oxidhäuten befreite Nb oder Ta Proben aufzudampfen /14/. Vereinzelt wurde auch Pd explosiv verschweißt /15/; oder elektrolytisch aufgetragen und durch Diffusionsglühung mit dem zu beladenden Metall verbunden /16/.

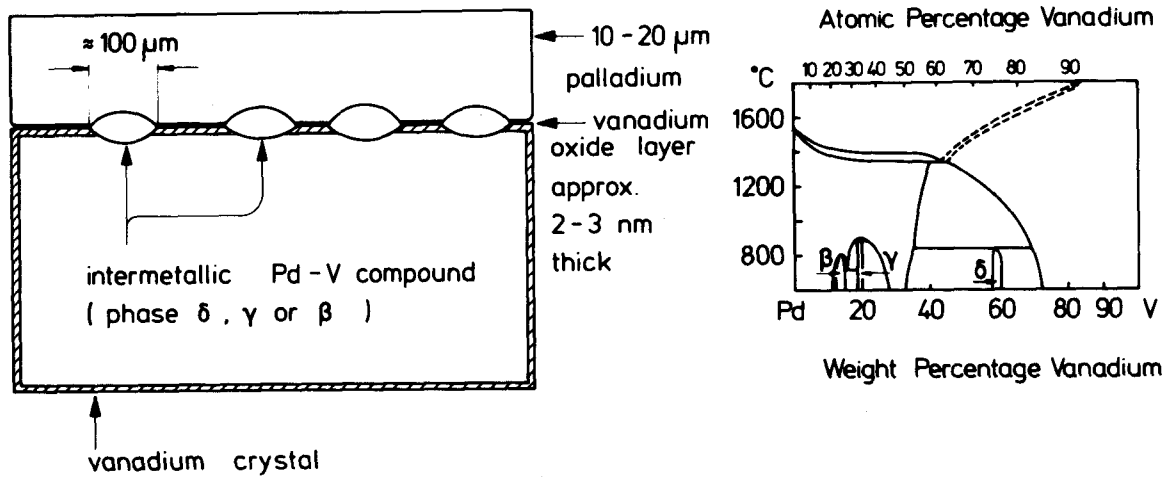


Abb. 3: links: Punktschweiß-Verfahren zum Aufbringen von wasserstoffdurchlässigen Pd-Folien auf Nb, Ta, V; rechts: schematisches Pd-V Diagramm.

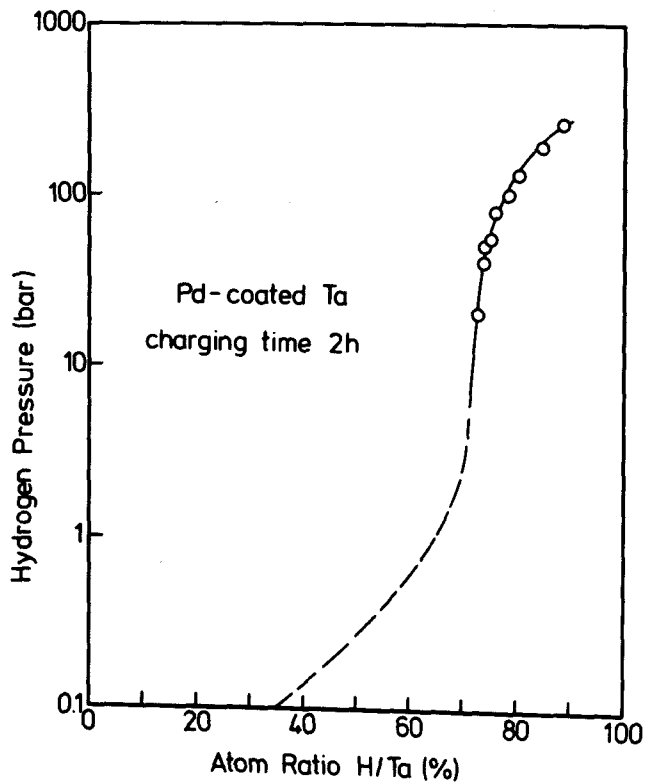


Abb. 4: Konzentration gegen  $H_2$ -Druck bei Pd beschichtetem Ta

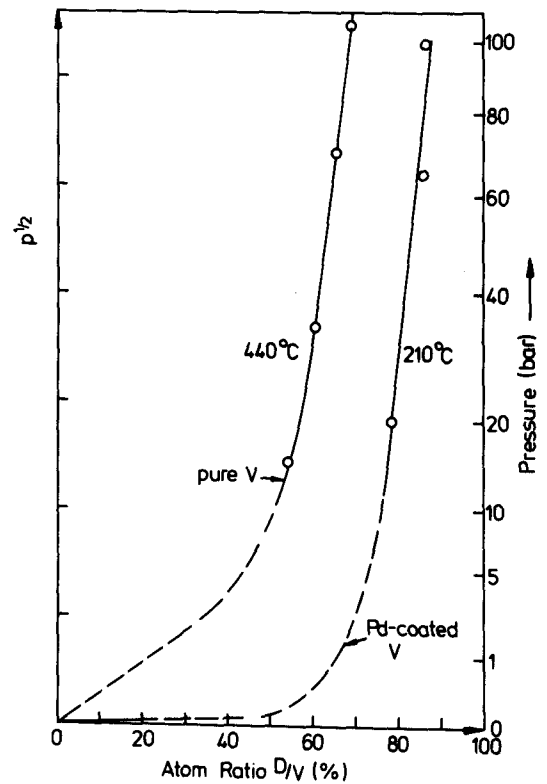


Abb. 5: Konzentration gegen  $D_2$ -Druck, linke Kurve: reines V, rechte Kurve: Pd-beschichtetes V.



- Bei Gasphasen-Beladung ist es vorteilhaft, runde 3 mm-Scheiben geringer Dicke ( $\sim 120 \mu\text{m}$ ) zu beladen, die dann elektrolytisch gedünnt werden /22/.
- eine elegante Präparationstechnik /23/ verwendet eine Pd-Be-schichtung. Damit können bei Nb z.B. sehr hohe Konzentrationen erreicht und erfolgreich untersucht werden.

### 2.3. Die Differentialthermoanalyse (DTA)

DTA hat sich als hervorragende Methode erwiesen, die Temperatur(en) von Phasenübergängen in M-H Systemen und die Umwandlungsenthalpien und Entropieänderungen zu bestimmen. Die vorliegenden Arbeiten sind mit einer Mettler DTA 2000 (B) durchgeführt worden, die wegen den aufgedampften Thermoelementen eine sehr große Empfindlichkeit hat. Es wird als Signal die Differenz von 2 Thermoelementketten benutzt und meist bei linear ansteigender Temperatur gegen die Zeit aufgetragen. Ausschläge nach links oder rechts bedeuten also endo- bzw. exotherme Reaktionen,

Ist  $\frac{dH}{dt}$  der momentane Wärmestrom zur Probe, E die kalorische Empfindlichkeit des Gerätes und U die Differenzspannung, so ist die Wärmemenge  $\Delta H$ :

$$\Delta H = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dH}{dt} \cdot dt = \frac{1}{E} \int_{t_1}^{t_2} U(t) dt \quad (1)$$

$\Delta H$  hat die Dimension Wärmestrom x Zeit und wird hier in Joule angegeben. Die Empfindlichkeit E wird durch eine Eichung mit Indium bestimmt. Hat man eine bei einer bestimmten Temperatur T ablaufende Phasenumwandlung, so erhält man für die Entropieänderung bei reversibler Versuchsführung

$$\Delta S = \Delta H/T \quad (2)$$

Die Entropiedifferenz zwischen 2 Temperaturen ergibt sich z.B. aus einer Messung der spezifischen Wärme  $c_p$  gemäß

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT \quad (3)$$

Die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen aus den DTA Kurven ist nicht unproblematisch; sie erfordert ein detailliertes Verständnis der metallkundlichen Reaktionen und des Hebelgesetzes. Es wird auf die Referenzen /24-26/ verwiesen. Ein wesentlicher Punkt ist die Wahl der Aufheizgeschwindigkeit. Bei geringen Geschwindigkeiten ( $0,1 - 0,5 \text{ } ^\circ\text{min}^{-1}$ ) kann man meistens Anfang und Endpunkt einer Umwandlung mit großer Genauigkeit bestimmen. Diesem Umstand ist z.T. die Genauigkeit der ermittelten M-H Phasendiagramme zuzuschreiben. Umgekehrt eignen sich höhere Aufheizraten ( $2 - 5 \text{ } ^\circ\text{min}^{-1}$ ) für das Auffinden von Übergängen mit kleinen Enthalpien, sowie für die quantitative Bestimmungen der  $\Delta H$ -Werte.

#### 2.4. Optische Untersuchungen an Hydriden

Die ersten metallographischen Untersuchungen von Nb, Ta und V mit Benützung des Polarisationskontrastes /27-29/ zeigten, daß mit diesem Verfahren die Domänen der geordneten Hydridphasen sichtbar gemacht werden können. Dies ist möglich auf Grund der optischen Anisotropie der geordneten, nicht-kubischen Hydridphasen, die zu einer Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes oder zu elliptisch polarisiertem Licht führt. Die Anwendung von Polarisations-Mikroskopie auf metallkundliche Probleme wird eingehend in /30-33/ beschrieben; der sehr wichtige Interferenzkontrast in /34-36/.

Es zeigte sich rasch, daß mit Hilfe des Polarisationskontrastes (PK) auch deutlich die Ordnungs - Unordnungs - Transformationen sichtbar gemacht werden konnten /38,39/. Dazu wurden die Proben auf einem Heiztisch (Abb. 6a) oder einem Kühltisch (Abb. 6b) montiert und in Abhängigkeit von der Temperatur in PK beobachtet. Der Interferenzkontrast (IK) erwies sich als besonders nützlich bei Arbeiten mit dem Kühltisch /37/.

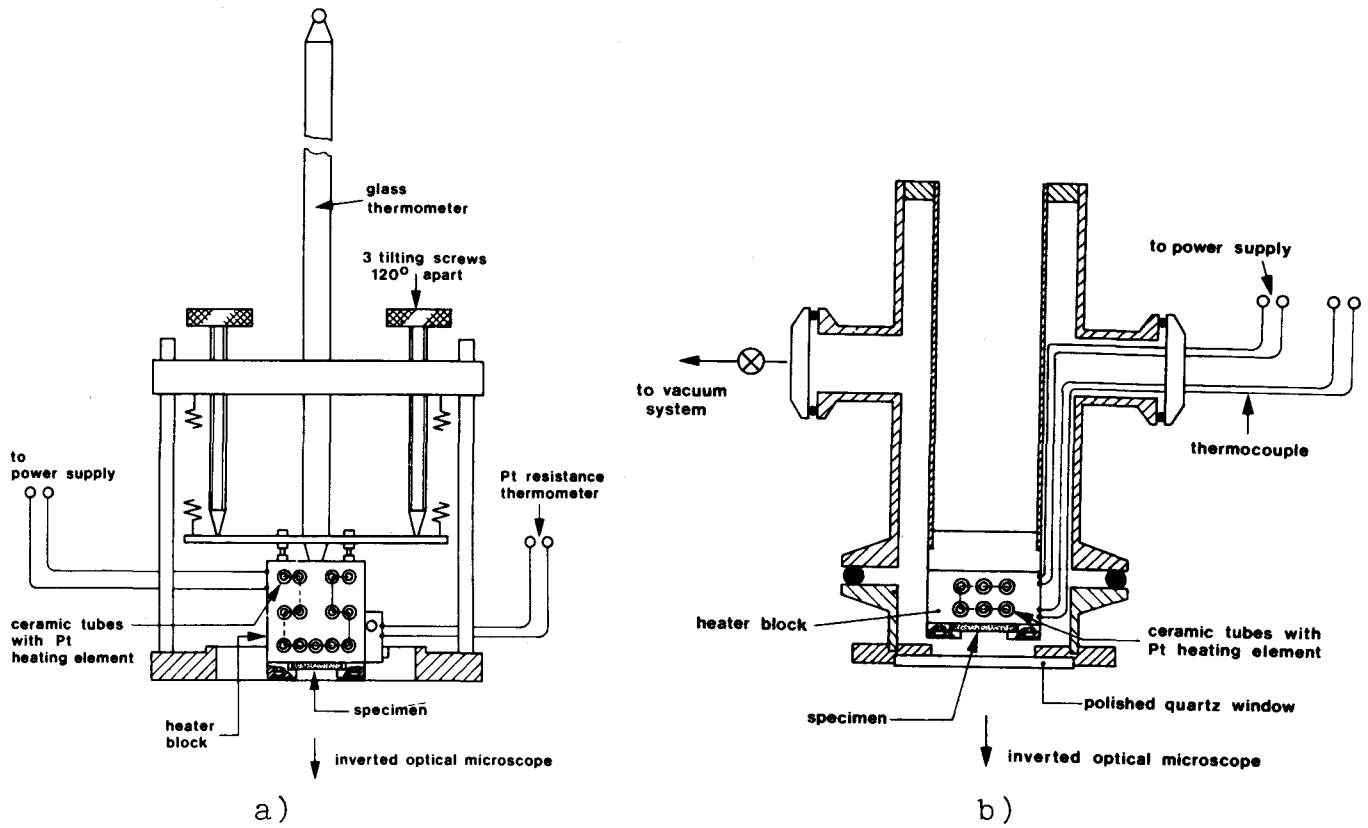


Abb. 6: a) Heiztisch für metallographische Untersuchungsverfahren  
b) Kühltisch

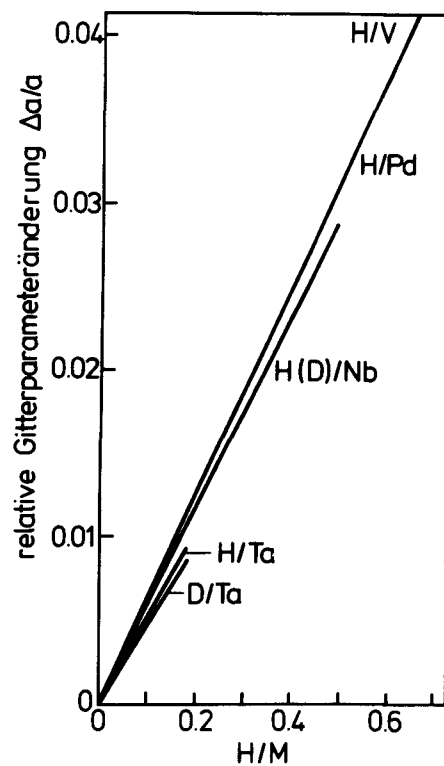


Abb. 7: Relative Gitterparameter-Änderungen gegen Wasserstoff-Konzentration.



### 3. Strukturen

#### 3.1. Methoden der Strukturbestimmungen

Röntgenverfahren eignen sich hervorragend für Präzisionsbestimmungen der Gitterparameter der geordneten oder ungeordneten Hydridphasen. Der atomare Streufaktor  $F_x(Q)$  ist gegeben durch die Fouriertransformierte der Ladungsdichte  $\rho(r)$  /39/

$$F_x(Q) = \int d^3R \cdot \rho(r) e^{iQr} \quad (\text{wobei } Q = k-k') \quad (4)$$

und die Streuamplitude  $f(\Omega)$  durch

$$f(\Omega) = (e^2/mc^2) F_x(Q) \cdot c_\varphi \quad (5)$$

Hier haben  $e$ ,  $m$ ,  $c$  die übliche Bedeutung,  $c_\varphi$  beschreibt die Polarisation. Durch Einsetzen von Zahlenwerten<sup>+)</sup> kann man erkennen, daß die durch die Ordnung entstehenden Wasserstoffübergitter (d.h. der "Wasserstoffkristall") nicht mit Röntgenstrahlen sichtbar sind. Dementsprechend können hochauflösende Röntgendiffraktometer nur das Metallgitter und dessen Verformung, bzw. Aufweitung durch den Wasserstoff sehen, dies aber mit hoher Genauigkeit ( $\frac{\Delta a}{a} \simeq 10^{-3}$ ). Für experimentelle Einzelheiten siehe Ref. 40, 41. Einkristall-Röntgenaufnahmen mit der Präzessions-Technik können allerdings die Überstrukturereflexe sichtbar machen, die durch systematische Verschiebungen der Metallatome hervorgerufen werden /42/. - Abb. 7 zeigt ein Übersichtsbild von relativen Gitterparameteränderungen  $\Delta a/a$  bei Nb, Ta, V und Pd /5/.

Neutronenbeugung. Hier hat man im Wesentlichen nur eine Wechselwirkung des Neutrons mit dem Kern, sowie mit dem magnetischen Moment der Elektronenhülle. Die Kernstreuung ist räumlich iso-

---

<sup>+)</sup> Ein Maß für die Stärke der Streuung ist die Größe  $Z \cdot r_{el}$  ( $r_{el}$ , der Elektronenradius,  $= e^2/m_e c^2$ ). Eine Abschätzung für mittlere  $Z$  liefert:  $Z \cdot r_{el} \simeq 10^{-11} \text{cm}$ , für Wasserstoff wird dagegen nur  $Z \cdot r_{el} = 2.8 \cdot 10^{-13} \text{cm}$  erhalten.

trop: die Streuamplitude ist also  $f(\Omega) r^{-1} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$  mit  $f(\Omega) = a = mV_0 \bar{u} / 2\pi \hbar^2$  ( $V_0$  = Kernvolumen,  $\bar{u}$  = mittleres Kernpotential) /39/. (6)  
 $a$  ist hier die Streulänge und hängt nicht systematisch von der Ordnungszahl  $Z$  ab. Die Streulängen  $a$  sind z.B. für D und Nb ähnlich groß ( $\sim 0.7 \cdot 10^{-12}$  cm); für H beträgt sie ca.  $-0.4 \cdot 10^{-12}$  cm. Aus diesem Grund kann man den Wasserstoff-Kristall, der im geordneten Zustand in das Wirtsgitter eingebaut ist, mit Neutronen ähnlich gut sehen, wie die Matrix. Betrachtet man die magnetische Streuung (ohne Bahnmoment), so ergibt sich für  $f(\Omega)$  /39/:

$$f(\Omega) = g_N \cdot r_{el} \cdot \hat{\mathbf{Q}} \times \hat{\mathbf{s}} \times \hat{\mathbf{Q}} F_{mag}(\mathbf{Q}) \quad (7)$$

$g_N$  = gyromagnetisches Verhältnis des Kernes,  $\mathbf{s}$  die Spinrichtung,  $F_{mag}$  der magnetische Formfaktor, der die Fouriertransformierte der Spindichte ist:

$$F_{mag} = \int d^3R \cdot e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}} \cdot S_e(\mathbf{R}) \quad (8)$$

Für kleine  $\mathbf{Q}$ 's liegt  $F_{mag}$  bei ca. 1; dies ergibt dann, wenn  $\mathbf{Q}$  senkrecht auf  $\mathbf{s}$  ist  $\sim 5 \cdot 10^{-13}$ ; dieser Wert ist also mit der Kernstreuung vergleichbar.

Die Linienbreite von Bragg Reflexen liegt bei ca.  $1^\circ$  bei kleinen  $\theta$ -Winkeln, was natürlich viel ungünstiger als im Röntgenstrahlen-Fall ist. Meistens werden Pulvermessungen durchgeführt, die die Vorteile haben von: (1) vernachlässigbaren Extinktionseffekten und (2) genau meßbaren Intensitäten<sup>+</sup>). Einkristalluntersuchungen an geordneten Hydriden sind mit Neutronen praktisch nicht möglich, da diese Legierungen immer eine Domänenstruktur der Größenordnung von ca. 10  $\mu\text{m}$  besitzen.

Elektronenmikroskopie. Hier setzt sich das Potential  $u(\mathbf{r})$  (das die Elektronen sehen) zusammen aus:

---

<sup>+</sup>) Intensitätsmessungen sind notwendig für die Lösung des "Phasen-Problems" in der Kristallographie, oder für die eindeutige Bestimmung von Kristallstrukturen.

- dem positiven Coulomb-Anteil des Kerns und
- dem Wechselwirkungsanteil mit den übrigen Elektronen.

$u(R)$  läßt sich für hohe Energien aus der Ladungsdichte berechnen /39/:

$$u(R) = e \int \frac{\rho(R') d^3 R'}{|R-R'|} \quad (9)$$

Das Matrixelement für die Streuung von  $k$  nach  $k'$  ist in der üblichen Weise:

$$u_{kk'} = \frac{1}{V} \int d^3 R e^{i(k-k')R} \cdot u(R) \quad (10)$$

Man kann zeigen, daß man mit obigem  $u(r)$  folgendes für die Streuamplitude erhält:

$$f(\Omega) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{1}{a_H} \cdot \frac{1}{Q^2} (Z - F_x) \quad (11)$$

$a_H$  Bohrscher Radius,  $Z$  = Kernladungszahl,  $F_x$  der atomare Streufaktor für Röntgenstreuung.

Zahlenwerte ergeben für das Verhältnis der Streuamplituden von Elektronen und Röntgenstrahlen ungefähr  $10^3 - 10^4$ . Dies führt für Experimente im Elektronenmikroskop zu sehr kurzen Belichtungszeiten ( $\sim 1$  sec). Ein gutes Maß für die Stärke der Streuung ist die Größe

$$Z/(2\pi a_H Q^2) \quad (12)$$

Man sieht nun, daß für die Streuung an mittelschweren Elementen und an Wasserstoff die Streuamplituden ungefähr das Verhältnis  $Z$  haben. Deswegen kann man auch den interstitiellen Wasserstoffkristall mit Elektronenbeugung sehen. - Weitere Vorteile der Beugung im Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) sind unten aufgeführt:



- die beobachtete Stelle von ca. 2  $\mu\text{m}$   $\phi$  liegt praktisch immer nur in einem Korn. Damit sind Einkristall-Drehaufnahmen möglich, die das ganze reziproke Gitter der Struktur (mit den Wasserstoff-Überstruktur Reflexen!) liefern können.
- Die leichten Verzerrungen des geordneten Gitters der Größe  $\sim 1\%$  können unmittelbar dem reziproken Gitter entnommen werden<sup>+</sup>). Damit wird eine eindeutige Kristallstruktur-Bestimmung möglich.
- Die diversen Phasenübergänge in den Hydriden können in situ im TEM mit Hilfe von Heiz- und Kühlhaltern beobachtet werden.

### 3.2. Der Doppelkraft-Tensor $P_{ij}$

Das langreichweitige Verschiebungsfeld (Stärke und Symmetrie) eines isolierten H-Atoms auf einem Tetraederplatz wird üblicherweise durch den Doppelkraft-Tensor  $P_{ij}$  beschrieben<sup>++</sup>):

$$P_{ij} = \sum_M x_i^M \cdot f_j^M \quad (13)$$

$x_i^M$  = i-te Komponente des Ortsvektors des Metallatoms M

$f_j^M$  = j-te Komponente der Kraft f, welches das H-Atom auf das Metallatom M ausübt

Die Symmetrie des Tensors  $P_{ij}$  ist bei Okta- oder Tetraeder-Lagen tetragonal. Im Koordinaten-System des Metallgitters kann man 3 verschiedene Platztypen x, y, z unterscheiden; man hat also:

$$P^x = \begin{pmatrix} AOO \\ OBO \\ OOB \end{pmatrix}, \quad P^y = \begin{pmatrix} BOO \\ OAO \\ OOB \end{pmatrix}, \quad P^z = \begin{pmatrix} BOO \\ OBO \\ OOA \end{pmatrix}. \quad (14)$$

---

<sup>+</sup>) Dies geschieht durch direkte Präzisionsmessungen der Abstände auf dem Beugungsbild /43/.

<sup>++</sup>) Siehe z.B. /40,41/

Bei homogener Verteilung der Defekte ergibt sich für die Gesamt-zerrung  $\epsilon_{ij}$ :

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl} \cdot \rho^v \cdot P_{kl}^v \quad (15)$$

Dabei sind:  $S_{ijkl}$  = die reziproken elastischen Konstanten

$\rho^v$  = die Dichte der Defekte vom Typ  $v$

Die Energie des elastischen Dipols in einem elastischen Verzerrungsfeld  $\epsilon_{ij}$  ist

$$U = - \sum_{i,j=1}^3 \epsilon_{ij} P_{ij} \quad (16)$$

Interessant ist nun der Zusammenhang zwischen dem Doppelkraft-Tensor und der Gitteraufweitung, wie man sie z.B. mit Röntgen-Strahlen oder mit dem Gorsky-Effekt beobachtet. Sitzt der Wasserstoff statistisch auf Tetraederlagen, so gilt für die Dichte  $\rho^v$

$$\rho^v = \frac{1}{3} \rho \quad \text{wobei} \quad \rho = \frac{2 \cdot c}{a^3} \quad (c = H/M) \quad (17)$$

Die Volumenaufweitung  $\Delta V/V$  durch den Wasserstoff ist damit gegeben durch

$$\Delta V/V = \text{Sp } \epsilon_{ij} = (s_{11} + 2s_{12}) \cdot c \left(\frac{2}{a^3}\right) \text{Sp } (P) \quad (18)$$

wobei die Volumenaufweitung mit der relativen Gitterparameter-änderung wie folgt verknüpft ist:

$$\Delta V/V = 3 \Delta a/a \quad (19)$$

Rechnet man das zusätzliche Volumen für ein Wasserstoff-Atom aus, so bekommt man für fast alle untersuchten Metalle den Wert  $2,9 \text{ \AA}^3/5$ . Wasserstoff verhält sich also wie ein normaler Legierungspartner mit einem bestimmten Bedarfsvolumen, das kaum von der Atomsorte abhängt. Gitterparametermessungen in Abhängigkeit von

c geben also Auskunft über die Spur des Doppelkraft-Tensors (A + 2B). Die Einzelterme können nur bestimmt werden, wenn es gelingt, die elastischen Dipole auszurichten. Kürzlich wurde obiger Formalismus des Doppelkraft-Tensors auf die Verzerrungen in geordneten, nicht-kubischen Legierungen angewendet /40,41/.

Die Huang-Streuung ermöglicht eine direkte und genaue Bestimmung der Symmetrie und Stärke des Verzerrungsfeldes, sowie aller Elemente des Doppelkrafttensors. Es werden hier die wesentlichen Elemente der diffusen Röntgenstreuung in der Nähe der Bragg Reflexe wiedergegeben /44,45/. Die Intensität der diffusen Huang Streuung (HDS) ist

$$I_{\text{HDS}} = cN (F^2/V^2) |K \cdot \tilde{u}(g)|^2 \quad (20-a)$$

c = Wasserstoffkonzentration

N, V = Zahl und Volumen einer Einheitszelle

F = die Streuamplitude einer Einheitszelle

g = K - G der Abstand zum nächsten reziproken Gittervektor G (K = Streuvektor)

$\tilde{u}$  = Fouriertransformierte des Verzerrungsfeldes  $u_m(r)$  eines H-Atoms<sup>+</sup>)

Für kleine g-Werte kann man  $\tilde{u}(r)$  durch den Doppelkraft-Tensor ausdrücken. Für einen kubischen Kristall gilt:

$$I_{\text{HDS}} = 2c (F^2/3V^2) \cdot (G/g)^2 \cdot \Pi \quad (21)$$

$\Pi$  enthält hier die Komponenten von  $P_{ij}$ , die elastischen Konstanten  $C_{ij}$  und hängt von G und g ab. Spezielle Fälle werden

---

<sup>+</sup>) Das Verzerrungsfeld ist  $u_m = \sum_n c_n \cdot u_m^n (r_m - r_n)$

und  $\tilde{u}$ :

$$\tilde{u} = \sum_m u_m^n \exp [iK \cdot (r_m - r_n)] \quad (20-b)$$

Sind zusätzlich noch Konzentrations-Fluktuationen da, dann ist  $I_{\text{HDS}}$  durch die Fouriertransformierten der Konzentrationsfluktuationen und des Verzerrungsfeldes gegeben.

ausführlich in /44/ diskutiert. Man sieht also, daß die Streuintensität von  $(G/g)^2$  und linear von  $c$  abhängt. Tafel I in /44/ zeigt die  $P^2$ -Abhängigkeit der Streuintensität für verschiedene reziproke Gitterpunkte. Neben der Bestimmung aller Elemente von  $P_{ij}$  erlaubt die HDS auch eine Absolutbestimmung der Wasserstoffkonzentration für den isotropen Fall  $A = B$  /44/:

$$c = (c_{11} + 2c_{12})^2 F^2 (\Delta a/a)^2 \cdot (G/g)^2 / (c_{11} + c_{12} + 2c_{44})^2 \cdot I_{HDS} \quad (22)$$

### 3.3. Niob Hydride und Deuteride

Die Phasen  $\alpha$  und  $\alpha'$ . Diese Phasen sind ungeordnete Lösungen von H in Nb.  $\alpha'$  ist die Hochkonzentrationsphase /40,41,46/.  $\Delta a/a$  steigt linear mit der Konzentration an /40,41/:

$$\Delta a/a = (4,72 \pm 0,25) \cdot 10^{-4} / \% \text{ H/Nb}$$

wobei für  $a$  des reinen Niobs  $a = 3,3044 \pm 0,0005$  bei  $160^\circ \text{C}$  gefunden wurde. Dies entspricht einem  $\Delta V/V$  /40/ von

$$\frac{\Delta V}{V} = (1,49 \pm 0,08) \cdot 10^{-3} / \% \text{ H/Nb}$$

woraus für  $Sp(P_{ij})$  folgt:

$$Sp(P_{ij}) = A + 2B = 8,6 \pm 0,4 \text{ eV}$$

Andere Autoren finden (durch Extrapolation von  $\beta$ -Phasen-Werten erhalten) /47/:

$$\Delta a/a = 5,323 \cdot 10^{-4} / \% \text{ H/Nb}$$

2 kürzliche Präzisionsmessungen lieferten:

$$\Delta a/a = 5,77 \cdot 10^{-4} / \% \text{ H/Nb} \quad (Sp P_{ij} = 9,97 \text{ eV}) /48/$$

Sowie /44/:

$$\Delta a/a = 5,84 \pm 0,18) \cdot 10^{-4} / \% \text{ H/Nb (Sp } P_{ij} = 10, 11 \text{ eV)}$$

In obiger Arbeit wurde auch gefunden, daß  $A \approx B$  ist (und zwar  $(A-B) < 0,19 \text{ eV}$ ). Damit erhält  $P_{ij}$  die isotrope Form  $P_{ij} = \begin{Bmatrix} AOO \\ OAO \\ OOA \end{Bmatrix}$ ; in Zahlenwerten ergab sich  $P_{ij} = \delta_{ij} \cdot (3,37 \pm 0,1) \text{ eV}$

Diese kubische Symmetrie des Verzerrungsfeldes ist überraschend und entspricht nicht der örtlichen tetragonalen Symmetrie des Platzes. Es sei hinzugefügt, daß diese Huang-Methode nur das Verzerrungsfeld für Abstände  $> 2 \text{ \AA}$  vom Defekt abtastet /44/. Die möglichen Gründe für das vorliegende kubische Verzerrungsfeld werden in /44/ ausführlich diskutiert<sup>+)</sup>. Sehr genaue Röntgenmessungen werden z.Zt. noch an NbH Proben durchgeführt und sollten noch genauere  $\frac{\Delta a}{a}$ -Werte liefern /49/.

Diffuse Streuung von Neutronen an NbD-Legierungen ergaben ein isotropes Verzerrungsfeld mit  $\text{Sp } P_{ij} = 8.5 \text{ eV}$ ; dies ist wegen der hohen Fehlergrenzen nicht als Isotopieeffekt aufzufassen /50/. - Die Besetzung der Tetraederlagen in der  $\alpha$ -Phase wurde experimentell mehrfach gezeigt - siehe z.B. /51,52/.

Die  $\beta$ -Phase ist eine geordnete interstitielle Lösung von H(D) in Nb. Ältere Röntgenarbeiten /46,53,54/ zeigten schon, daß die  $\beta$ -Phase flächen-zentriert orthorhombisch ist. Kürzliche Präzisions-Röntgen-Messungen, die an Pulvern durchgeführt wurden /47,40,41/, haben dieses Ergebnis bestätigt und zeigen einen linearen Anstieg der orthorhombischen Gitterparameter a, b und c mit der Konzentration (siehe Abb. 8a). Die Struktur des Wasserstoff-Untergitters in Abb. 8b ergab sich erst aus den Neutronenbeugungsmessungen von Somenkov et al. /55-57/. Elektronenbeugungsmessungen /58/ haben das von Somenkov et al. für die  $\beta$ -Phase vorgeschlagene reziproke Gittermodell bestätigt. Wie schon erwähnt wurde, stellen diese TEM-Resulte direkte Einkristall-Messungen dar; da sie aber keine Intensitätsmessungen enthalten, sind

---

<sup>+) Eine Literaturübersicht über Werte von  $\frac{\Delta a}{a}$ ,  $\text{Sp } P_{ij}$  und die Einzelelemente A, B findet sich auch in /44/.</sup>

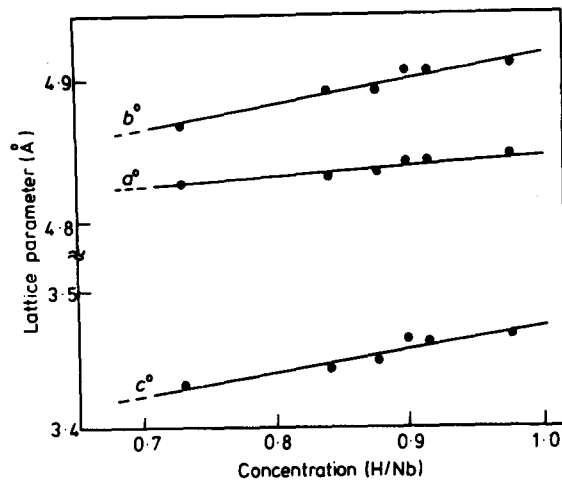


Abb. 8a: Die Gitterparameter  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  der f.z. orthorhombischen Zelle von  $\beta$ -NbH.

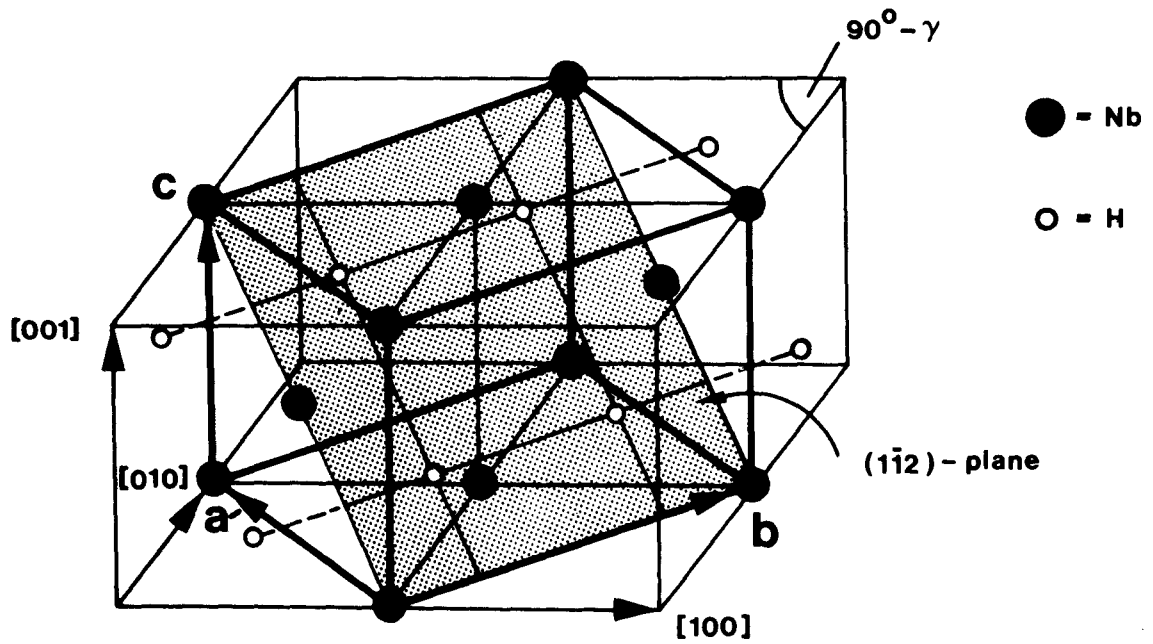


Fig. 8b: Die Struktur von  $\beta$ -NbH /55-57/.



sie nur indirekt eine Bestätigung der gefundenen Strukturen

Der Doppelkraftttensor in der  $\beta$ -Phase kann bestimmt werden /40,41/, wenn der Wasserstoff homogen über die möglichen Zwischengitterplätze verteilt ist und nur die Z-Plätze besetzt. Die Verzerrungen ergeben sich dann zu

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl} \cdot \rho \cdot P_{kl}^Z \quad (23)$$

$P_{kl}^Z$  hat tetragonale Symmetrie, wogegen  $\epsilon_{ij}$  orthorhombische Symmetrie hat. Es wird nun angenommen, daß für die orthorhombischen Verzerrungen die direkte H-H (und nicht die H-Nb) Wechselwirkung verantwortlich ist. Folgender Ausdruck wurde für die H-H Wechselwirkung gefunden, wenn nur nächste Nachbarn berücksichtigt werden /40,41/:

$$P^{HH} = \begin{bmatrix} HHO \\ HHO \\ OOO \end{bmatrix} \quad (24)$$

Damit werden die Verzerrungen additiv aus den Termen Nb-H und H-H Wechselwirkung dargestellt:

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl} \left( \frac{2}{a^3} \right) \cdot c \cdot \begin{bmatrix} BOO \\ OBO \\ OOA \end{bmatrix} + c \begin{bmatrix} HHO \\ HHO \\ OOO \end{bmatrix} \quad (25)$$

Der numerische Wert für H ist 0,048 eV /41/, was sehr klein gegen die Diagonal-Elemente A und B ist. Das Vorzeichen des Scherwinkels  $\gamma$  konnte allerdings nicht bestimmt werden,

$$\gamma = \pm 2 \epsilon_{12} (1 + 2 \epsilon_{11})^{-1} \quad (26)$$

diese Zweideutigkeit kann aber mittels TEM Methoden entschieden werden /38,60/.

Die  $\zeta$ -Phase wurde durch Elektronenbeugung gefunden /59,9,10/. Sie ist stabil zwischen  $-45^\circ$  und  $-65^\circ$  C und hat das gleiche reziproke Gitter wie  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>H /61/. Da wiederum die gleichen Platztypen vorliegen, kann man  $\zeta$ -NbH und  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>H als isomorph bezeichnen. Ein Modell der  $\zeta$ -Phase wird in Abb. 9 gezeigt. Man

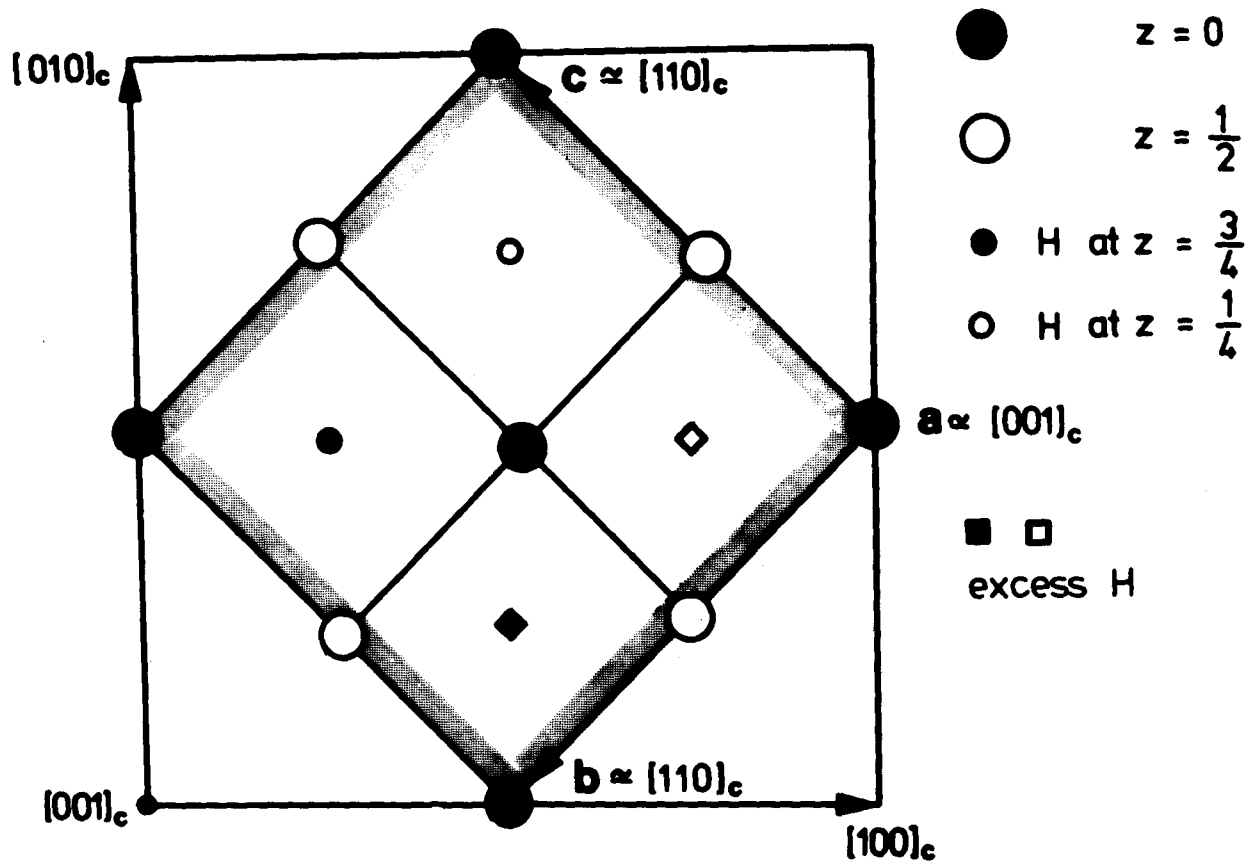


Abb. 9: Modell der Phase  $\zeta$ -NbH. Die H-Ebenen haben in c-Richtung verschiedene Besetzungsdichten, insgesamt sind so viele Leerstellen in die Wasserstoff-Ebenen einzufügen, daß sich eine Konzentration von  $\sim 70\%$  ergibt.

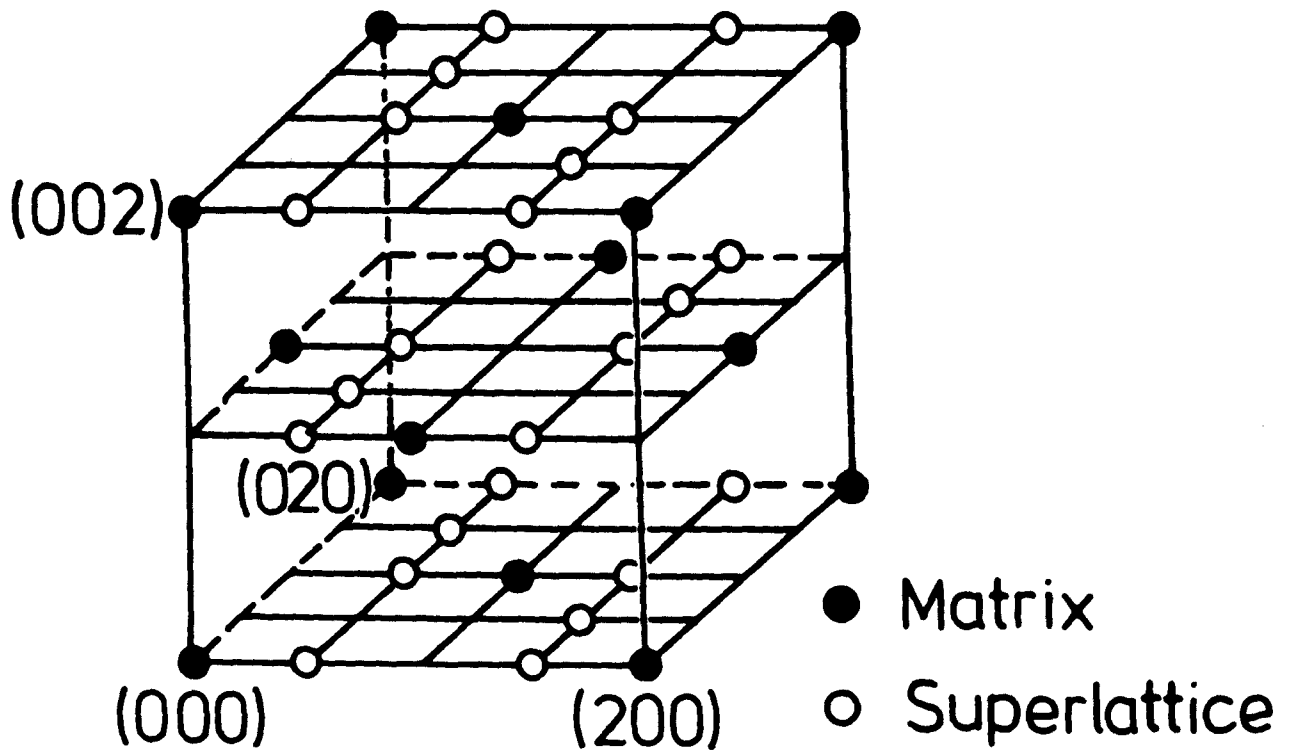


Abb. 10: Modell des reziproken Gitters von  $\eta$ -NbH /60/.

sieht, daß  $\zeta$  entsteht, wenn eine ungleichmäßige Besetzung der Wasserstoff-Ebenen in der Elementarzelle vorliegt, z.B. durch die Ordnung von Leerstellen. Die zusätzliche Periodizität entlang  $[1\bar{1}0]$  führt zu Überstruktur-Reflexen, die auf (100) Ebenen des reziproken Gitters liegen.

Die Phase  $\eta$  wurde zuerst in DTA-Messungen /62/ (als Aufspaltung des  $\epsilon$ -Peaks) gefunden. Anhaltspunkte für  $\eta$  gab es schon früher (/63/-Abb. 1). Kürzliche TEM Untersuchungen bestätigen die Existenz von  $\eta$  in einem sehr schmalen Temperatur-Intervall ( $1-2^\circ$ ) /60/. Ein Modell des wahrscheinlichen reziproken Gitters von  $\eta$  (nach /60/) ist in Abb. 10 wiedergegeben. Wahrscheinlich ist  $\eta$  eine stabile Zwischengitterphase, die bei dem Zerfall von  $\epsilon$  (siehe unten) entsteht und dann ihrerseits in  $\zeta$  zerfällt. Sie wird sich von  $\zeta$  durch eine zusätzliche Ordnung der Leerstellen unterscheiden. Eine Metastabilität von  $\eta$  ist auszuschließen, da das Gitter wegen der hohen Sprungfrequenzen der H-Atome sehr schnell ins thermische Gleichgewicht kommt. Strukturmodelle von  $\eta$  im realen Gitter liegen noch nicht vor.

Die  $\epsilon$ -Phase ( $\text{Nb}_4\text{H}_3$ ) wurde zuerst in /55-57/ beschrieben. In Abb. 11a wird ein Strukturmodell /57/ gezeigt, in Abb. 11b das zugehörige reziproke Gitter. Die Struktur wird hier durch die Vektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$  beschrieben, obwohl die wahren Einheitsvektoren natürlich  $\vec{a}$ ,  $2\vec{b}$ ,  $2\vec{c}$  sind. Die entsprechenden reziproken Gittervektoren  $a^+$ ,  $b^+$  und  $c^+$  sind in Abb. 11b zu sehen. Die  $\epsilon$ -Phase ist völlig geordnet. TEM-Untersuchungen /9,10,59/ bestätigen Somenkov's /57/ reziprokes Gitter von  $\epsilon$ ; ergaben aber viel genauere Werte für die Zerfallstemperaturen von  $\epsilon$ .

Abb. 12 zeigt ein (100)-Beugungsmuster der  $\epsilon$ -Phase. An solchen Diagrammen (auch für andere Orientierungen) wurden kürzlich Präzisionsmessungen der Abstände im reziproken Raum durchgeführt, um die Verzerrungen der Elementarzelle auch in Bezug auf das Wasserstoff-Untergitter zu bestimmen<sup>+) /60/</sup>. Dabei wurde die

---

<sup>+) Röntgenmessungen von  $a$ ,  $b$  und  $c$  allein reichen für eine Strukturbestimmung nicht aus. Man muß zusätzlich die Orientierung des Wasserstoff-Kristalls in dieser Elementarzelle bestimmen und dazu kommt nur die Elektronenbeugung in Frage.</sup>

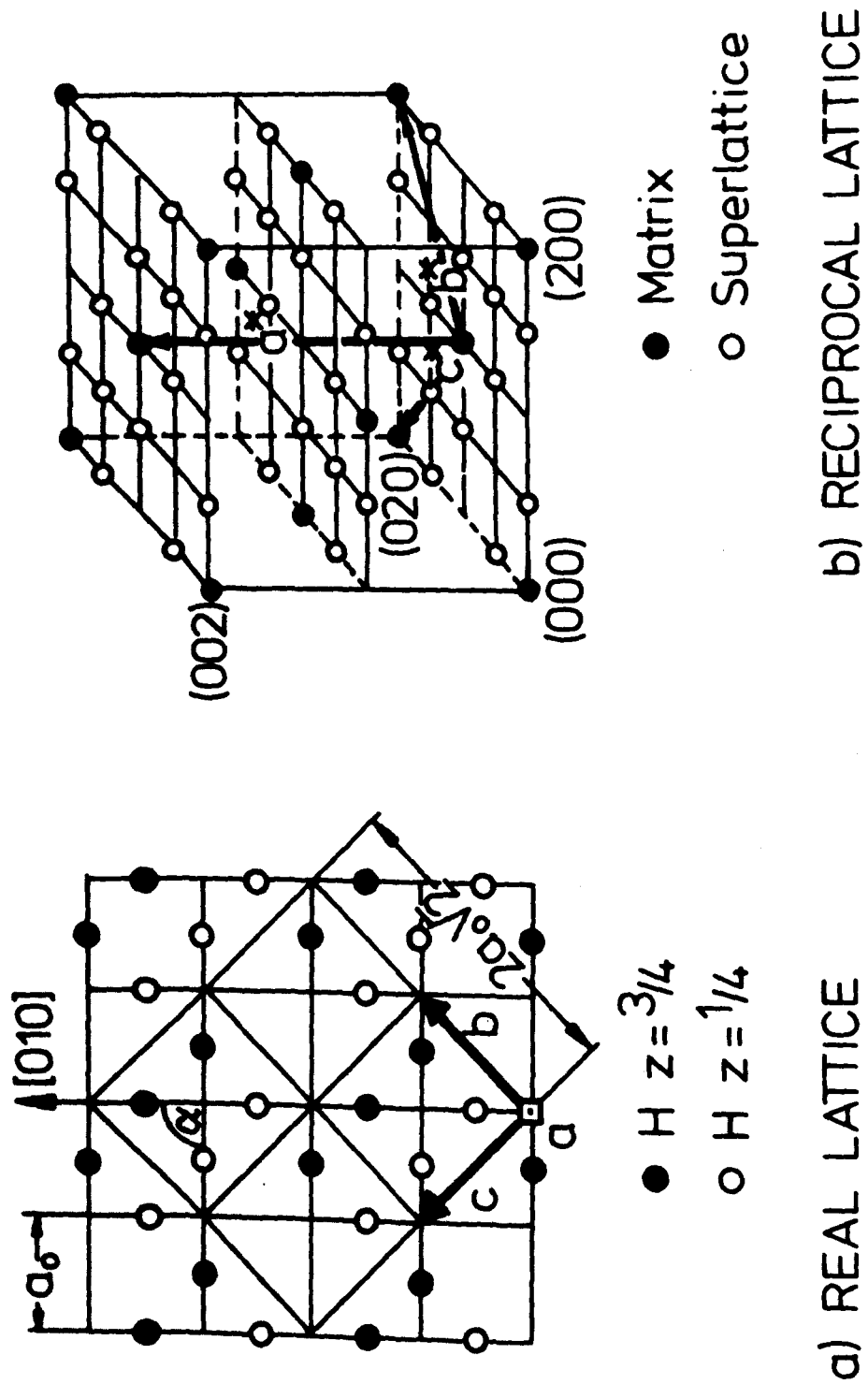


Abb. 11: die  $\epsilon$ -Phase ( $\text{Nb}_4\text{H}_3$ )  
a) Reales Gitter, b) Reziprokes Gitter

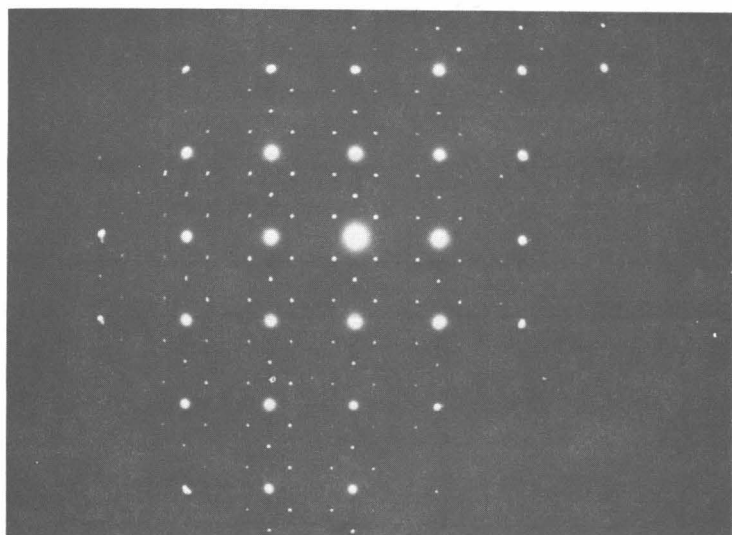


Abb. 12: Elektronen-Beugungs-Diagramm der NbH  $\epsilon$ -Phase. (100) Schnitt.

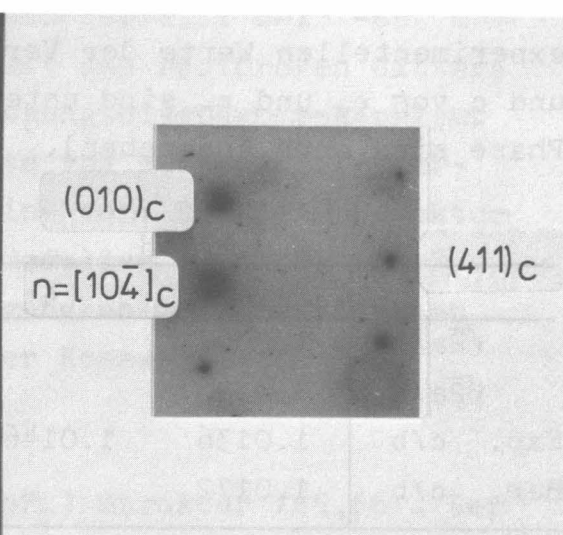


Fig. 13: Elektronen-Beugungs-Diagramm der kubischen  $\gamma$ -Phase ( $10^4$ )-Ebene.

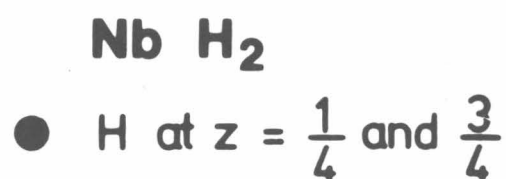
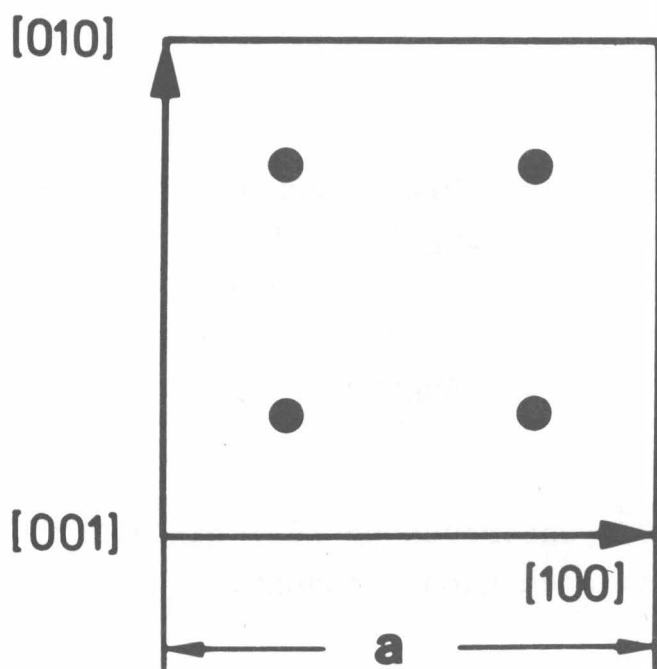


Abb. 14: Struktur der NbH- $\delta$ -Phase (NbH<sub>2</sub>).

früher in /43/ beschriebene Technik erfolgreich fortgesetzt. Die experimentellen Werte der Verhältnisse der Gitterparameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  von  $\epsilon_H$  und  $\epsilon_D$  sind unten aufgeführt (Einige Werte der  $\zeta$ -Phase sind auch angegeben).

	NbH		NbD	
	$\epsilon$	$\zeta$	$\epsilon$	$\zeta$
$\sqrt{2}a/b$	1.0062		1.0091	
$\sqrt{2}a/c$	0.9892		0.9923	
Exp. $c/b$	1.0136	1.0146	1.0121	1.0094
Ber. $c/b$	1.0172		1.0169	

Mit den Absolutwerten von  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , die man für  $c \approx 70\%$  aus /40, 41, 47/ entnehmen kann<sup>+)</sup>  hat man damit die Gesamtinformation über die Strukturen und Verzerrungen der Elementarzellen. Man kann in sehr guter Näherung davon ausgehen, daß die Elementarzelle von  $\beta$  die gleichen Verzerrungen wie  $\epsilon$  aufweist. Die Phase  $\epsilon$  wird ja erhalten durch ein Zusammenlagern von mehreren  $\beta$ -Elementarzellen, wobei sich die Leerstellen ordnen.

Die  $\lambda$ -Phase bei  $c \approx 80\%$  wurde im Laufe von DTA Messungen an hochdotierten NbH Proben gefunden /62/.  $\lambda$  ist ungefähr bis  $-36^\circ\text{C}$  stabil. Optische Untersuchungen mit P.K. /64/ ergaben, daß  $\lambda$  eine von  $\beta$  stark verschiedene Domänenstruktur hat, also auch eine geordnete anisotrope Phase ist. Strukturelle Angaben sind noch nicht veröffentlicht worden.

Die Phase  $\lambda'$  wurde im Rahmen der DTA-Untersuchung /62/ eingeführt. Einzelheiten wie Struktur etc. sind noch nicht bekannt.

Die Phase  $\lambda''$  in der DTA-Arbeit /62/ ist höchstwahrscheinlich identisch mit der kubischen  $\gamma$ -Phase, die früher mit Röntgen-Methoden gefunden worden war /40/. Die Existenz der kubischen  $\gamma$ -

<sup>+)</sup> Selbst mit genauen Röntgenmethoden sieht man den  $\epsilon \rightarrow \beta$  Übergang nicht. Folglich hat  $\epsilon$  den selben Metallgitter-Parameter wie  $\beta$  (oder auch  $\zeta$ ).



Phase war auch mit optischen Methoden /28,29/ bestätigt worden.  $\gamma$  (oder  $\lambda''$ ) liegt ungefähr bei 87 % und zerfällt bei  $-66^\circ\text{C}$  /22,62/. Abb. 13 zeigt einen TEM-Schnitt des reziproken Gitters der  $\gamma$ -Phase /22/. Dieses Elektronenbeugungsdiagramm entspricht der Gitterebene mit der größten Dichte von Wasserstoff-Überstruktur-Reflexen. Man sieht, daß  $\gamma$  eine sehr komplexe Struktur hat, die nicht mit einfachen Strukturmodellen zu lösen ist. Wahrscheinlich wird erst Neutronenbeugung an wohl definierten Proben (Einkristallproben einheitlicher Konzentration) die Struktur von  $\gamma$  klären.

Die  $\delta$ -Phase ( $\text{NbH}_2$ ) hat eine k.f.z. ( $\text{CaF}_2$ ) Struktur /65,66/. Der Gitterparameter wurde kürzlich zu  $0.4556 \pm 0.0002$  nm bestimmt /9/. Abb. 14 zeigt die Struktur von  $\delta$  mit Wasserstoff auf Tetraederlagen. - Höhere Hydride als  $\text{NbH}_2$  sind nicht bekannt.

Grundsätzliche Strukturüberlegungen zu den Hydriden von Nb, Ta und V sind von Hauck /67-69/ erschienen. Die Ordnung der Wasserstoffe wird mit Hilfe von elektrostatischen Kräften klassifiziert. Berechnungen der Madelung-Energien wurden vorgestellt, sowie Überlegungen zu Teilladungen  $\delta$ , die zur Coulomb-Wechselwirkung führen. Es wird auch der Zusammenhang zwischen der Kristallfeld-Energie und dem Platztypus aufgezeigt.

### 3.4. Tantal Hydride und Deuteride<sup>+</sup>

Die  $\alpha$ -Phase ist eine ungeordnete Lösung von H(D) in k.r.z. Ta /70-78/ mit H auf Tetraederlagen /79,80/. Wiederum läßt sich durch diffuse Streuung (HDS) /78/ die Symmetrie des Doppelkraft-Tensors  $P_{ij}$ , gegeben durch

$$\gamma = \sum_{i>j} P_{ij}^2 \quad (27)$$

---

<sup>+</sup>) Im folgenden wird nicht zwischen Hydriden und Deuteride unterschieden, da die Differenzen meist sehr klein sind oder völlig fehlen. Spezielle Untersuchungen an Deuteriden werden aber als solche gekennzeichnet.

bestimmen, sowie die Tetragonalität  $|A-B|^2$  und die Stärke des Verzerrungsfeldes  $(\sum P_{ij})^2 = (A + 2B)^2$ . Als Ergebnisse wurden erhalten /78/:

$$\begin{aligned} (A-B) &= 0 \pm 0,2 \text{ eV} \\ \gamma^{1/2} &= 0 \pm 0,15 \text{ eV} \\ \text{und } P_{ij} &= \delta_{ij} \cdot (3,36 \pm 0,16) \text{ eV} \end{aligned}$$

Wieder ist das langreichweitige Verzerrungsfeld des Wasserstoffs von kubischer Symmetrie. Die Abhängigkeit des Gitterparameters von der Konzentration ist gegeben durch /81/

$$(\Delta a/a)/c = 0.0517 \quad (28)$$

Genaue Angaben über die Löslichkeit von H in Ta bei hohen Temperaturen finden sich in /82/.

Die  $\beta$ -Phase existiert zwischen ungefähr 46 und 63 % (H/Ta). Die Metallgitterstruktur ist orthorhombisch /72/: Die Abhängigkeiten der Gitterparameter der Metallzelle werden in /72,74/ wiedergegeben<sup>+</sup>). Neutronenbeugungsmessungen ergaben die Struktur des Wasserstoff-Untergitters und dessen Lage im Ta-Gitter /70,71/ - Details in Abb. 15. Bei 50 % ist nur eine  $(110)_c$ -Ebene<sup>++</sup>) besetzt (offene und volle Kreise in Abb. 15), oberhalb von 50 % werden zusätzlich die mit Rechtecken ( $\square, \blacksquare$ ) gekennzeichneten Plätze aufgefüllt /75/. Der Parameter x beschreibt in Abb. 15 die Aufweitung bzw. Kompression benachbarter  $(110)_c$ -Ebenen /83/. Experimentell wurde /70,71/ für die Verzerrung der Wert  $0,017 \cdot a_0 \sqrt{2}$  gefunden<sup>+++</sup>

TEM-Untersuchungen bestätigen das reziproke Gitter von  $\beta$  der Neutronenmessungen /84,43/. Genaue Messungen der Abstände im rezi-

<sup>+</sup>) Deuteride werden in /75/ genau behandelt.

<sup>++</sup>) Index c bedeutet: kubisches Koordinatensystem

<sup>+++</sup>) Diese Verzerrungen konnte auch Asano /42/ mit einer Röntgen-Präzessionsmethode sichtbar machen. Dabei wurden Überstrukturreflexe der Art  $1/2 \cdot (110)$  beobachtet.

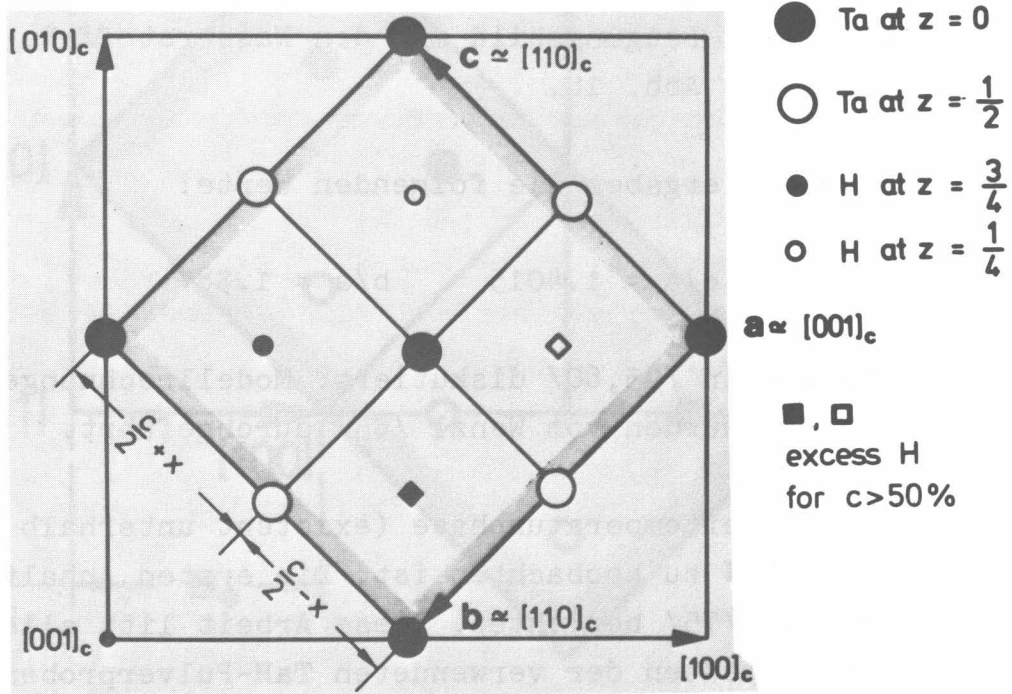


Abb. 15: Struktur von  $\beta$ -TaH

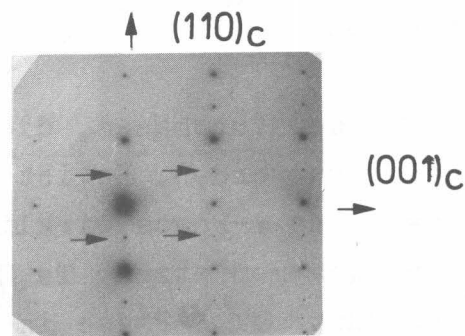


Abb. 16: Elektronenbeugungsdiagramm von  $\beta$ -TaH (110)-Ebene. Pfeile: H-Überstrukturreflexe.

proben Gitter  $\beta$  wurden von dem Autor durchgeführt /43/; dabei wurden die Verhältnisse der Basisvektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  gemessen (Abb. 15). Ein repräsentatives Beugungsbild mit den Wasserstoff-Reflexen der  $\beta$ -Phase zeigt Abb. 16.

Die Präzisionsmessungen ergaben die folgenden Werte:

$$c/b = 1.011 \quad c/a = 1.4015 \quad b/a = 1.387$$

Diese Resultate wurden in /43,60/ diskutiert. Modellrechnungen zu diesen Verzerrungen wurden von Wenzl /85/ durchgeführt.

Die  $\gamma$ -Phase ist eine Tieftemperaturphase (existent unterhalb  $-65^\circ\text{C}$ ), die bei ca. 80 % zu beobachten ist. Die ersten Anhaltspunkte für  $\gamma$  wurden in /75/ berichtet. Diese Arbeit litt allerdings an den Inhomogenitäten der verwendeten TaH-Pulverproben. Später erst konnte  $\gamma$  auf den Bereich um 80 % eingegrenzt werden /86,87/.

Strukturuntersuchungen an  $\gamma$  liegen bisher noch nicht vor. Wahrscheinlich entspricht eines der noch nicht identifizierten Elektronenbeugungsdiagramme, über die kürzlich berichtet wurde /88/, dieser  $\gamma$ -Phase. Ihr entsprechendes Gegenstück im NbH-System ist  $\lambda$ -NbH und nicht  $\epsilon$ -NbH.

Die Phasen  $\eta$ ,  $\vartheta$ ,  $\iota$  sind Tieftemperaturphasen, die bei den Suszeptibilitätsmessungen /87/ gefunden wurden. Es ist allerdings noch nicht eindeutig bewiesen, daß eine  $\iota$ -Phase wirklich existiert. Die Existenz von  $\eta$  und  $\vartheta$  der Zusammensetzung  $\text{Ta}_3\text{H}_2$  scheint jedoch gesichert.  $\eta$  ist das Pendant zur  $\delta$ -Phase im VH-System.

Die  $\xi$ -Phase. Somenkov hat eine  $\text{Ta}_4\text{D}_3$  ( $=\xi$ ) Phase beschrieben, die durch die Vektoren  $a = a_0\sqrt{2}$ ,  $b = 2\sqrt{2} a_0$  und  $c = a_0$  beschrieben wird /73/ (Abb. 17). Sie soll die Raumgruppe I222 besitzen. Eine Bestätigung des reziproken Gitters /73/ von  $\xi$  ( $= \text{Ta}_4\text{H}(\text{D})_3$ ) wurde durch Elektronenbeugung /88/ erhalten. Dies läßt vermuten, daß die Struktur, die für  $\text{Ta}_4\text{D}_3$  angegeben wurde /73/, verläßlich ist. Es wird betont, daß  $\xi$  nicht mit  $\gamma$  identisch ist, was in /77/ angenommen wurde.

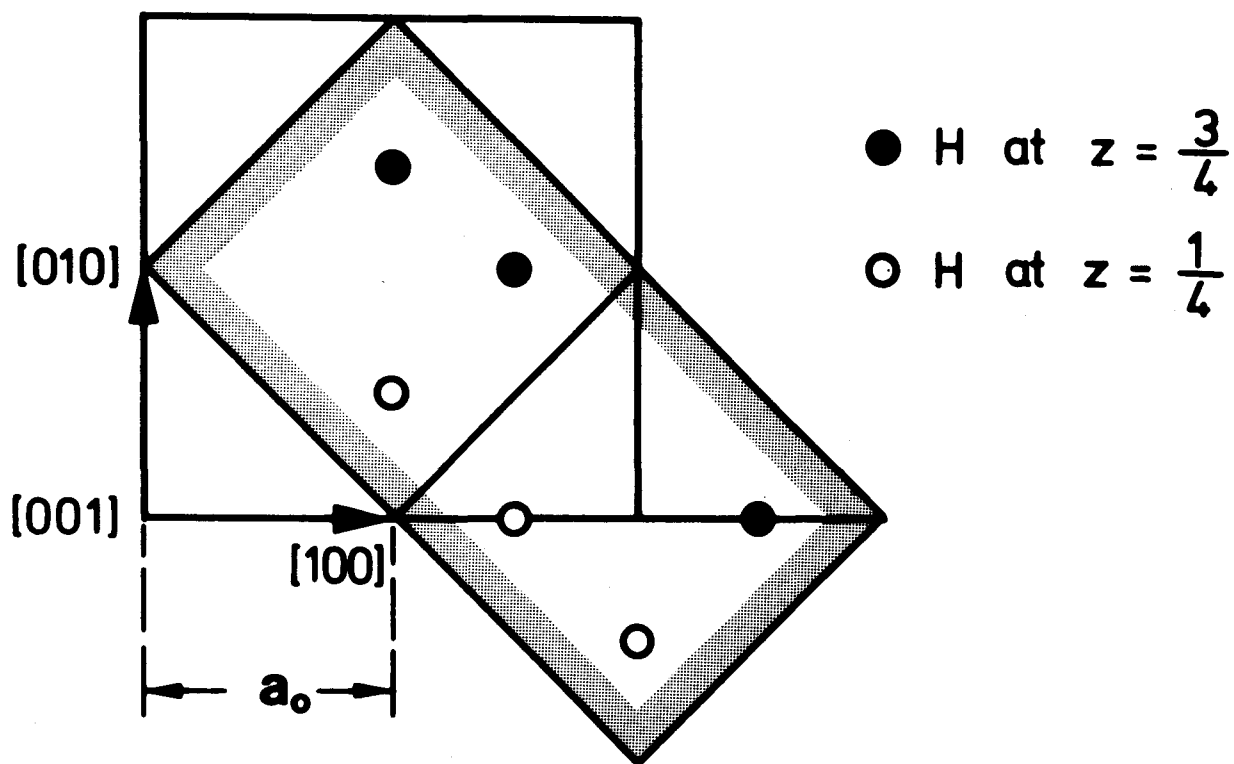


Abb. 17: Struktur von  $\zeta$ -TaH ( $\text{Ta}_4\text{H}_3$ ) /73/.

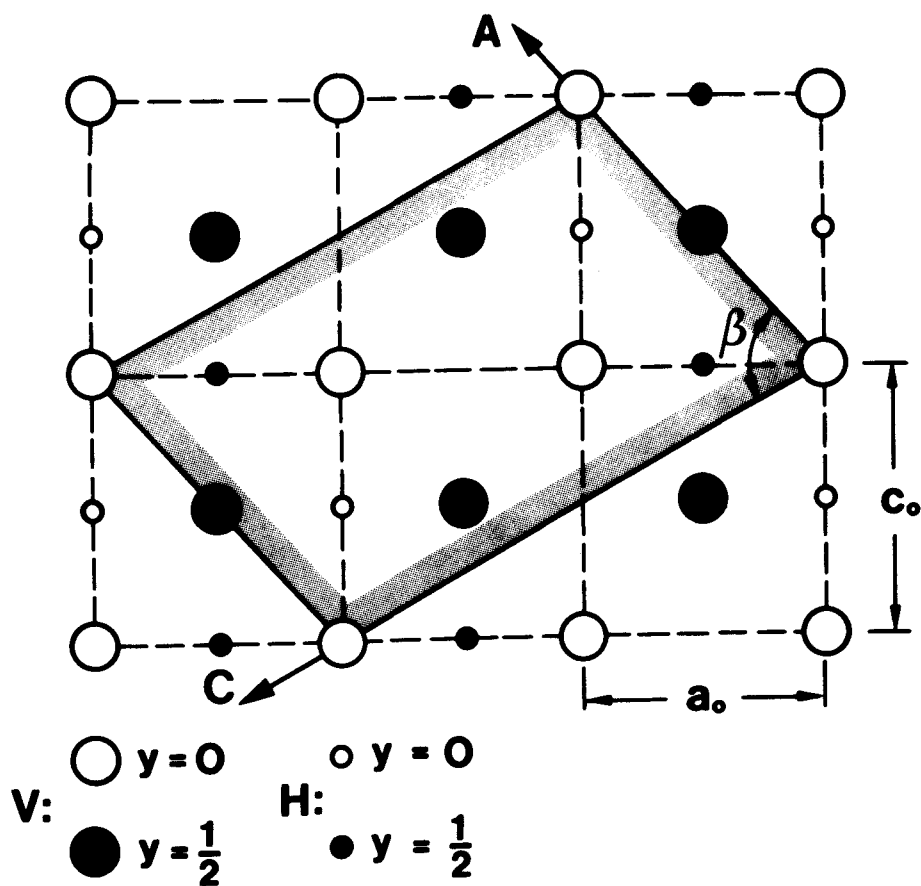


Abb. 18: Struktur der Phase  $\delta$ -VH.

Die  $\epsilon$ -Phase ist die Hochtemperatur-Modifikation von  $\beta$  /77,80/ - sie wurde oft auch  $\beta_2$  genannt. Strukturuntersuchungen von  $\epsilon$  waren bisher ohne überzeugenden Erfolg /75/. Eine Neutronenbeugungsuntersuchung wird gegenwärtig noch durchgeführt /89/. Es ist sehr wahrscheinlich, daß  $\epsilon$  eine ähnliche Struktur wie  $\beta$  hat (Abb. 15). Der Unterschied könnte darin bestehen, daß eine  $(110)_c$ -Ebene, die in Abb. 15 "leer" ist, bei der  $\epsilon$ -Phase teilweise (und mit anderer Konzentration wie die andere  $(110)_c$ -Ebene) besetzt ist. Dies würde auch die  $1/2 \cdot (110)_c$  Überstrukturreflexe erklären, die kürzlich in TEM-Messungen an  $\epsilon$  beobachtet wurden /22/.

Die  $\delta$ -Phase ist die Hoch-Konzentrationsphase des TaH-Systems /75/ und existiert von ca. 63 % bis 88 %<sup>+</sup>). Strukturell ist sie identisch mit  $\beta$ -NbH /71,75/. Im reziproken Gitter unterscheidet sie sich von  $\beta$ -TaH durch die fehlenden Überstruktur Reflexe  $1/2 \cdot (110)$  auf der  $(100)$ -Ebene.

Die Existenz einer kubischen Hochkonzentrations-Tieftemperatur-Phase (analog zu  $\gamma$ -NbH) konnte mit TEM-Methoden bewiesen werden /22/ (siehe auch Abb. 73). Weitere strukturelle Informationen sind noch nicht erhältlich.

#### Geordnete Tantal-Hydride nach Khachaturyan

Eine Theorie der Ordnung in interstitiellen Legierungen ist von Khachaturyan /83/ entwickelt worden. Man geht von folgender Hamilton-Funktion aus:

$$H = H_0 + \frac{1}{2} \sum_{r, r'} V(r, r') \cdot c(r) \cdot c(r')$$

$H_0$  = eine Konstante

$V(r, r')$  = Wechselwirkungspotential von 2 H-Atomen

$c = 1$  oder  $= 0$  abhängig davon, ob ein H-Atom einen interstitiellen Platz besetzt oder nicht.

---

<sup>+</sup>) Dies ist die höchste Konzentration, die bei massiven Proben erreicht worden ist /13/.



Die Verteilung der H-Atome kann durch eine 1-Teilchen Verteilungsfunktion beschrieben werden:

$$n(r) = \langle c(r) \rangle \quad (30)$$

$\langle \dots \rangle$  bedeutet die Mitteilung über das Gibbs'sche Ensemble. Ein Minimum der freien Enthalpie wurde für folgende Verteilungsfunktion erhalten:

$$n(r) = \frac{1}{e^{\frac{\mu - \phi(r)}{kT}} + 1} \quad (31)$$

$\phi(r)$  ist das Gesamtpotential, das ein H-Atom sieht, und für das man folgende (self-consistent field) Näherung machen kann:

$$\phi(r) = \sum_{r'} V(r, r') n(r')$$

Die Bedeutung von Gleichung (31) liegt darin, daß man eine Art Fermi-Verteilung hat, bei der ein Platz entweder von einem H-Atom besetzt ist oder nicht. Khachaturyan hat nun für Gleichung (30) den Lösungsansatz von statischen Konzentrationswellen gemacht:

$$n(r) = c + \frac{1}{2} \sum_j [Q(k_j) \cdot \exp(ik_j \cdot r) + k \cdot k] \quad (32)$$

$\exp ik_j \cdot r$  ist natürlich eine ebene Welle; der Wellenvektor  $k_j$  liegt in der ersten Brillouin-Zone und  $Q(k_j)$  ist die Wellenamplitude. Konkrete Lösungen mit obigem Ansatz sind bei vielen russischen Hydriduntersuchungen von großer Bedeutung gewesen /6,57,83/.

Für den speziellen und realistischen Fall von Tetraederlagen in Tantal-Hydriden hat Khachaturyan folgende Lösungen erhalten:

- eine geordnete Phase der Zusammensetzung  $TaH_2$  (siehe Abb. 2b in /83/). Eine solche Di-Hydrid Phase ist allerdings experimentell nicht beobachtet worden (Die höchste experimentell

erreichte Konzentration ist ungefähr 88 % /13/).

- eine geordnete Hochtemperatur-Phase ( $T < 400 \text{ K}$ ) der Zusammensetzung TaH (Abb. 4 - /83/)<sup>+</sup>)
- eine vollständig geordnete Tieftemperatur-Phase der Zusammensetzung TaH, die eine komplizierte Struktur hat (Abb. 7 /83/)

Die Hochtemperaturphase TaH ist tatsächlich identisch mit Phase  $\delta$ -TaH (die ja auch isomorph mit  $\beta$ -NbH ist). Die vollständig geordnete Tieftemperatur-Phase von Khachaturyan /83/ ist bisher nicht beobachtet worden.

### 3.5. Vanadium Hydride<sup>++</sup>)

Die  $\alpha_H$ -Phase ist eine verdünnte Lösung von H auf Tetraederlagen von V. Aus alten Röntgenmessungen /90/ folgt (siehe auch Abb. 7 /5/)

$$\Delta a/a = (5,73 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} / \% \text{ H/V}$$

(Genauer sind jedoch die entsprechenden  $\alpha_D$ -Werte /91,92,93/, da im VD-System bei 80 % und 20 °C noch die kubische  $\alpha_D$ -Phase vorliegt). Vergleichbare Präzisionsmessungen von  $\Delta a/a = f(c)$  wie bei Nb und Ta gibt es bei V nicht. Sie müßten bei  $T > 200 \text{ °C}$  durchgeführt werden.

Die Phase  $\beta_H$  ist isomorph mit der monoklinen Phase  $\beta_D$  und wird in Abschnitt 3.6 besprochen. Genaue Röntgenmessungen der Gitterparameter von  $\beta_H$  finden sich in /94,95/. Elektronenbeugungsauf-

---

<sup>+</sup>) Die strukturellen Angaben in Abb. 4a und 4b von /83/ widersprechen sich allerdings gegenseitig.

<sup>++</sup>) Im folgenden wird genau zwischen Hydriden und Deuteriden unterschieden, da bei Vanadium-H-D Verbindungen starke Isotopieeffekte auftreten. Die Indices H und D bezeichnen das Isotop (z.B.  $\alpha_H$ ,  $\beta_D$ , ...)

nahmen an  $\beta_H$  /96/ sind in Einklang mit Neutronenmessungen an  $\beta_D$  (siehe 3.6.). Andere Röntgenmessungen an  $VH_{0,8}$ -Pulver /91/ ergaben für die quasi-tetragonale Verzerrung:

$$a = 3,025 \pm 0,0002 \text{ \AA}$$

$$c = 3,441 \pm 0,002 \text{ \AA} \text{ also } c/a = 1,138$$

Die Phase  $\eta_H$  wurde in /26/ eingeführt, da sich bei den DTA-Messungen Wärmetönungseffekte in dem Konzentrationsbereich 5 - 70 % sowie in der Nähe von  $-15^\circ\text{C}$  ergeben hatten. Es ist zum jetzigen Zeitpunkt noch schwierig zu entscheiden, ob

- $\eta_H$  wirklich eine neue VH-Phase darstellt. (Dann wäre sie in Struktur sehr ähnlich zu  $\beta_H$ )
- obige Wärmetönungseffekte eventuell mit Phasenübergängen in den Dreistoff-Systemen V-N-H und V-O-H zusammenhängen, also parasitärer Natur sind. (Dann wären  $\beta_H$  und  $\eta_H$  also identisch, und die entsprechenden Linien im VH-Phasendiagramm /26/ könnten entfallen.)

Die Phase  $\epsilon_H$  (auch  $\beta_2$ ) genannt, wurde in /97,98/ auf Grund kalorimetrischer und Widerstands-Messungen eingeführt. Neutronenbeugungsmessungen /99/ ergaben, daß  $\epsilon_H$  teilweise geordnet ist und der Wasserstoff gleichmäßig über alle Oktaederlagen vom Typ  $O_z$  (volle Kreise und Dreiecke in Abb. 19) verteilt ist. Für  $\epsilon_H$  werden keine Überstrukturreflexe beobachtet, demnach hat das Wasserstoff-Untergitter dieselben Periodizitäten wie die Matrix.

Die Phase  $\delta_H$  hat die Zusammensetzung  $V_3H_2$ . Sie wurde mittels Neutronenbeugung /100/ und Elektronenbeugung /101/ strukturell untersucht, nachdem sie in Widerstandsmessungen /102/ beobachtet worden war. Die ermittelte monokline Struktur /100/ wird in Abb. 18 gezeigt und wird durch die Einheitsvektoren  $A = (a_o^2 + b_o^2)^{1/2}$ ,  $B = a_o$ ,  $C = (4a_o^2 + c_o^2)^{1/2}$  und  $\beta = 77^\circ$  beschrieben.  $a_o$  und  $c_o$  sind die Gitterkonstanten des r.z.tetr. Metallgitters. Die Wasserstoffe besetzen Oktaederlagen, wie z.B. aus dem  $c_o/a_o$ -Verhältnis folgt.

Die Dihydrid-Phase  $\gamma_H$  ( $VH_2$ ) ist wahrscheinlich isomorph mit  $\delta$ - $NbH_2$  /66,90/, hat also eine k.f.z. Struktur ( $CaF_2$ ,  $a_0 = 0,424$  nm)

$\zeta_H$  entsteht, wenn man die Konzentration in Phase  $\epsilon_H$  erhöht. Hier sind jetzt alle  $O_z$ -Oktaederlagen besetzt /99/.

### 3.6. Vanadium Deuteride

In der Phase  $\alpha_D$  ist der Wasserstoff statistisch auf Tetraederlagen (90 %) und zu einem kleinen Teil auf Oktaederlagen (10 %) verteilt /91/. Der Gitterparameter beträgt bei 20 °C und 80 % (D/V)

$$a = 3,157 \pm 0,002 \text{ \AA} \text{ /91/}$$

Ein anderer Wert ist  $a = 3,143 \text{ \AA}$  bei 70 % /92/.

Die Phase  $\beta_D$  wurde eingehend mit Neutronenbeugung untersucht /103,104,937/. Danach ist  $\beta_D$  monoklin (Abb. 19) und wird durch die Basisvektoren  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  beschrieben. Der Wasserstoff sitzt zu  $\sim 95$  % auf Oktaederlagen. Somenkov et al. finden z.B. /104/

$$\begin{aligned} a &= 3,335 \text{ \AA} \\ c &= 3,022 \text{ \AA} \\ \gamma &= 94,6^\circ \text{ (tan } \gamma/2 = c/a) \end{aligned}$$

Bei 50 % sind die Oktaederpositionen besetzt, die mit offenen oder vollen Kreisen gekennzeichnet sind. Oberhalb 50 % können noch die Zusatzpositionen (Dreiecke) besetzt werden.

Das Ergebnis der Oktaeder-Besetzung in  $\beta_D$  wird auch durch Westlakes Ergebnisse /102/ unterstützt, sowie durch unabhängige NMR Messungen /105/.

Genaue Röntgenmessungen der Gitterparameter von  $\beta_H$  und  $\beta_D$  in

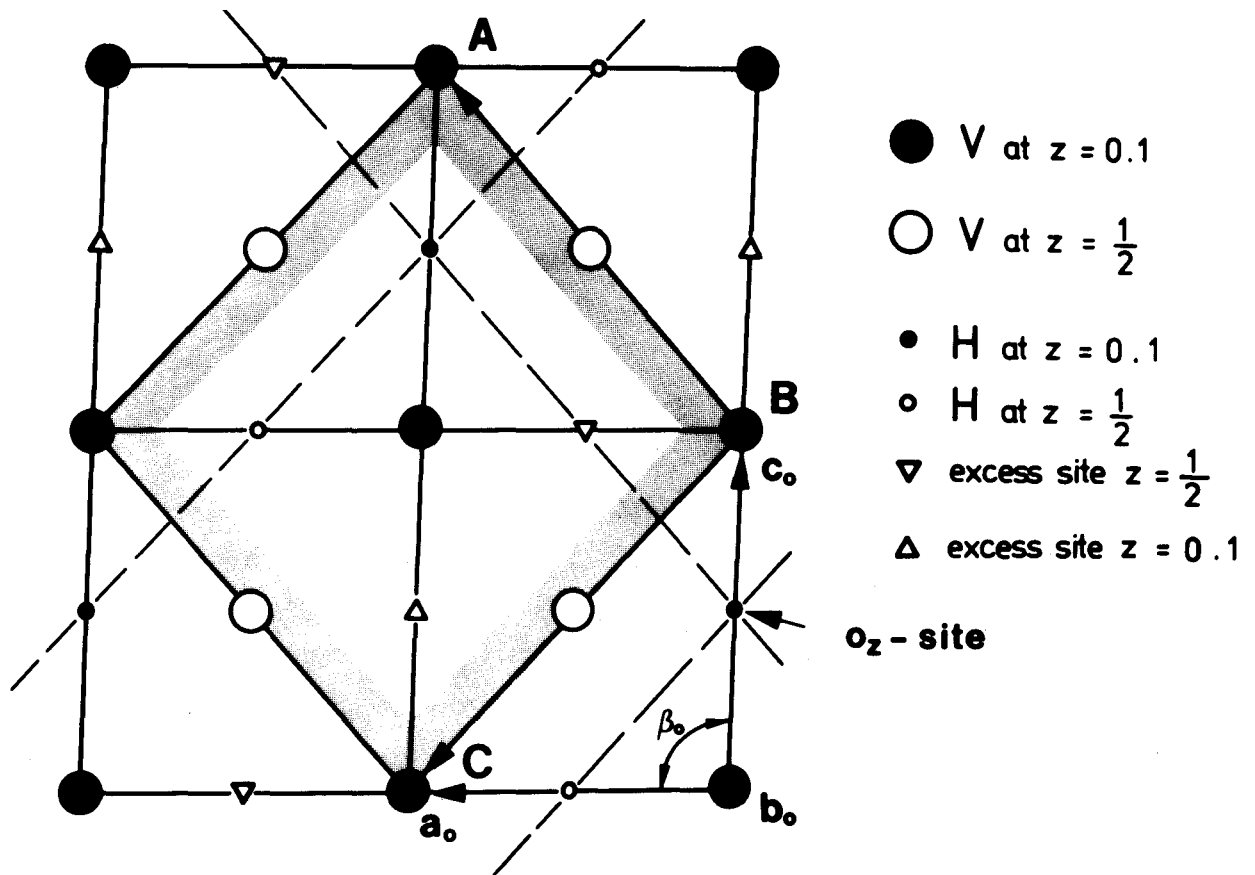


Abb. 19: Monokline Struktur von  $\beta_H$  und  $\beta_D$ .

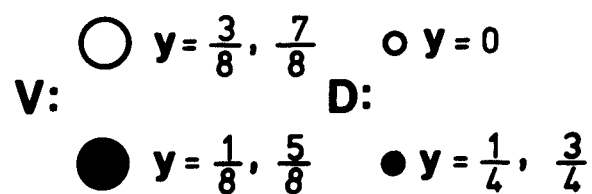
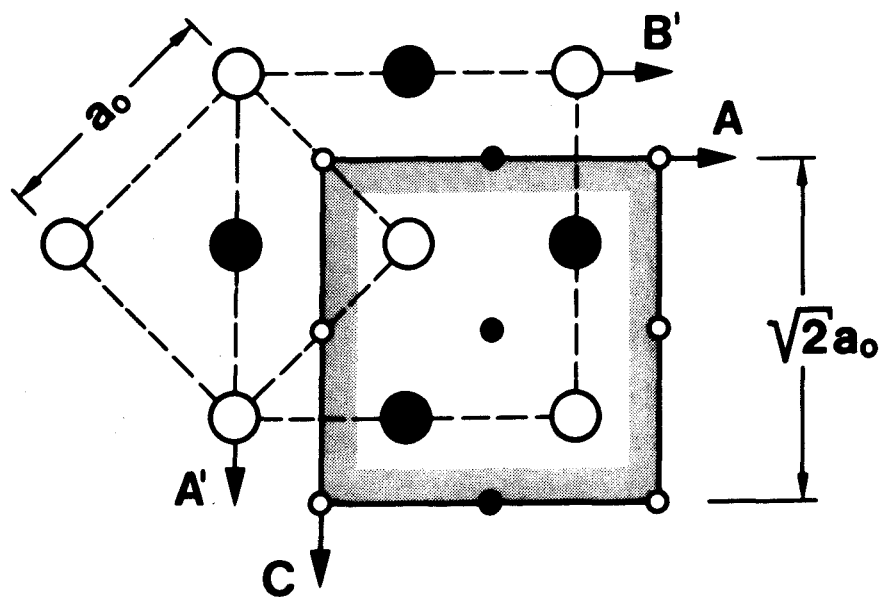


Abb. 20: Struktur von  $\gamma_D$  im VD-System.

Funktion der normierten Temperatur  $T/T_c^{+)}$  zeigten /97/, daß  $\beta_H$  und  $\beta_D$  isomorph sind, und daß es eine zu  $\epsilon_H$  analoge V-D Phase nicht gibt.<sup>++)</sup>

Die Phase  $\zeta_D$  ist strukturell noch nicht erforscht. Ihr Existenzbereich liegt zwischen ca. 75 und 83°, sowie im Temperaturintervall zwischen -62 °C und -39 °C /106,107/. Anhaltspunkte für die Existenz von  $\zeta_D$  gab es schon in Abb. 4 von /103/ und in /105/.

Beim Abkühlen geht  $\zeta_D$  in die Phase  $\delta_D$  über.  $\delta_D$  ist orthorhombisch /103/ mit Einheitsvektoren  $A = B = \sqrt{2} \cdot a_0$  und  $C = a_0$  ( $a_0 = 0.3156$  nm); die Raumgruppe ist  $P_{nnn}$ . D sitzt überwiegend auf Tetraederlagen, zu weniger als 10 % sind Oktaederlagen besetzt /108/. Die Positionen sind statistisch besetzt, folglich kann noch eine weitere Ordnung des Wasserstoffs auftreten.  $\delta_D$  ist also strukturell das Analogon zu  $\beta$ -NbH und  $\delta$ -TaH.

Die Phase  $\gamma_D$  hat eine Zusammensetzung von  $V_4D_3$  und existiert unterhalb -122 °C /107/.  $\gamma_D$  wird erhalten, wenn sich die Leerstellen in  $\delta_D$  ordnen und dadurch eine Verdoppelung der Elementarzelle in c-Richtung auftritt /103,108/. Die neuen Einheitsvektoren der Zelle sind also  $A \approx B \approx a_0 \cdot \sqrt{2}$ ,  $C = 2 a_0$ , siehe Abb. 20. Die beobachteten Verschiebungen in den Bragg-Peaks von  $\gamma_D$  /108/ werden durch die Domänenbildung /109/ erklärt. Eine weitere Umwandlung in 80 %-VD Proben bei 80 K wurde kürzlich in /108/ beschrieben. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um eine VD-Phase höherer Konzentration.

Die Phase  $VD_2$  ( $\epsilon_D$ ) hat vermutlich (wie auch  $VH_2$ )  $CaF_2$ -Struktur und ist daher k.f.z. Der Gitterparameter schwankt zwischen

---

<sup>+)</sup>   $T_c$  = Übergangstemperatur  $\beta \rightarrow \alpha$  für die betreffende Phase

<sup>++)</sup> Das Auftreten von  $\epsilon_H$  wird durch eine Diskontinuität im Temperaturverlauf des normierten Gitterparameters sichtbar (Abb. 4 /97/).



$$\begin{aligned} a &= 0,427 \text{ nm } /92/ \\ \text{und } a &= 0,4255 \text{ nm } /110/ \end{aligned}$$

#### 4. Phasendiagramme und Kalorimetrie

##### 4.1. Allgemeines

Allgemeine Betrachtungen von M-H Phasendiagrammen und ihre Beziehung zum Gittergas-Modell sind an einigen Stellen erschienen /1,5,111/. Die M-H Systeme werden in der üblichen c,T-Darstellung wiedergegeben. Wegen der hohen Sprungraten wird sich auch das thermodynamische Gleichgewicht sehr schnell einstellen, so daß man immer von Gleichgewichtsphasen ausgehen kann. Man kann in der Tat Phasenumwandlungen der Hydride als "chemische Reaktionen" auffassen, die selbst bei extrem tiefen Temperaturen ( $T \sim 50 \text{ K}$ ) noch mit hinreichender Geschwindigkeit ablaufen können. Es ist auch eine der großen Besonderheiten der Metall-Wasserstoff-Systeme, daß sich praktisch alle wichtigen Festkörperreaktionen zwischen 0 und 500 K abspielen<sup>+</sup>). Die Phasenübergänge zwischen den Hydriden können kontinuierlich oder diskontinuierlich verlaufen; die Auswahlregeln, wann eine Transformation z.B. erster Art sein muß, findet man in /112/. Kürzlich wurden diese Regeln auf Nb-Ta-V-Hydride angewendet (Tabelle 2 - /3/). Die M-H-Phasendiagramme werden in der vorliegenden Arbeit immer mit wohldefinierten Zweiphasen-Gebieten gezeichnet, obwohl die Art der Umwandlung in vielen Fällen gar nicht feststeht. Man kann aber leicht die gegenwärtigen Phasendiagramme mit kontinuierlichen Übergängen versehen, indem man die Zweiphasengebiete zusammenschrumpfen läßt und z.B. durch eine gestrichelte Linie ersetzt.

---

<sup>+</sup>) Die wesentlichen Reaktionen in den Systemen Nb, Ta, V - C, N, O spielen sich zwischen 1000 und 2500 K ab.

## Methoden zur Bestimmung der M-H Phasendiagramme

Eine der wirkungsvollsten Methoden ist die Differentialthermoanalyse, die in Abschnitt 2.3. getrennt diskutiert wurde. Wie bei fast allen anderen Verfahren ist es auch bei der DTA wichtig, nur beim Aufheizen zu messen, um Unterkühlungseffekte zu vermeiden. Bei den Beugungsmethoden (siehe 3.1.) sind Röntgen- und Elektronen-Beugung vorwiegend zur Bestimmung von Phasengrenzen eingesetzt worden /3/. Im elektrischen Widerstand zeigen sich die meisten MH-Phasenumwandlungen; in vielen Fällen ist es dagegen schwierig, wohldefinierte Widerstandsproben herzustellen. Metallographisch-optische Untersuchungen sind zur Bestimmung von Phasengrenzen benützt worden/38/, ebenso wie Gorski-Effekt-Messungen /113/. Zu den seltener eingesetzten Verfahren zählen Channeling-Methoden /114/, magnetische Messungen /87/, NMR-Verfahren /76, 105, 115/, Mößbauer-Spektroskopie /116/, Anelastische Messungen /117-a/- Innere Reibung /117-b/ und Gas-Gleichgewichtsmessungen /66/.

### 4.2. Die Löslichkeit in verdünnten Lösungen

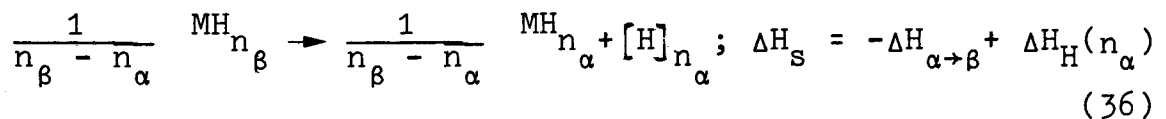
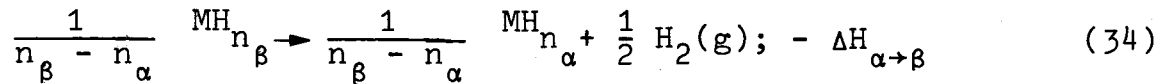
Der genaue Verlauf der  $\alpha \rightarrow (\alpha + \beta)$  Phasengrenze ist in vielen Arbeiten mit verschiedenen Methoden recht genau untersucht worden /3/. Dieser Verlauf hat große technische Bedeutung, weil sich unterhalb der Löslichkeitskurve die  $\beta$ -Phasen ausscheiden, die zur Wasserstoff-Versprödung führen können.

Die Thermodynamik dieser Löslichkeitskurven wurde kürzlich eingehend untersucht /118/; die wesentlichen Züge dieser Analyse werden unten dargestellt.

Aus den experimentellen Daten kann eine Enthalpie  $\Delta H^+$  mit Hilfe folgender Beziehung bestimmt werden:

$$\frac{d \ln n_{\alpha}}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta H^+}{R} \quad (33)$$

$n_\alpha$  ist die H-Konzentration bei der sich die  $\beta$ -Phase zuerst bildet ( $n = H/M$ ). Die Enthalpieänderung, um 1 Mol H von  $\beta$  in die  $\alpha$ -Phase zu bringen, sei  $\Delta H_s$  und wird durch Addition von 2 Reaktionen erhalten:



Hier ist:

$n_\alpha$  = die H-Konzentration der Hydridphase, die mit dem H gesättigten Metall im Gleichgewicht ist

$[\text{H}]_{n_\alpha}$  bezieht sich auf ein Mol H bei der Konzentration  $n_\alpha$

Allgemein wurde bisher davon ausgegangen, daß die experimentell bestimmte Größe  $\Delta H^+$  mit obigem Wert von  $\Delta H_s$  identisch ist. Es wird in /118/ gezeigt, daß das im Allgemeinen nicht stimmt, sondern nur für den Grenzfall  $n_\alpha \rightarrow 0$ . Für  $\Delta H^+$  wird folgende Näherung abgeleitet:

$$\Delta H^+ \approx \frac{-\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} + \Delta H_{\text{H} \rightarrow \text{O}} + W_{\text{HH}}^f \cdot n_\alpha}{\frac{n_\alpha}{n_s - n_\alpha} + W_{\text{HH}}^f \cdot n_\alpha / RT} \quad (37)$$

$W_{\text{HH}}^f$  ist eine HH-Wechselwirkungsenergie

$\Delta H_{\text{H} \rightarrow \text{O}}$  ergibt sich aus:

$$\Delta\mu_H = RT \ln p_{H_2}^{1/2} = \Delta H_{H \rightarrow O} - T \Delta S_{H \rightarrow O}^E + RT \ln \frac{n}{n_s - n} + W_{HH}^f \cdot n \quad (38)$$

$n_s$  ist eine Grenzkonzentration.

Wenn also im Folgenden Löslichkeitskurven diskutiert werden, wird immer unter der Steigung in der  $\ln c$  gegen  $\frac{1}{T}$ -Darstellung die obige Größe  $\Delta H^+$  gemeint.

#### 4.3. Die Systeme NbH und NbD

Die Löslichkeit bei kleinen Konzentrationen wird in Abb. 21 gezeigt /114/. Für  $\Delta H^+$  wurde ein Wert von 0.12 eV erhalten. Dieser Wert ist in Einklang mit anderen Messungen - siehe z.B. /119/

Eine Übersicht über das NbH-Phasendiagramm zeigt Abb. 22. Der Bereich hoher Konzentrationen und tiefer Temperaturen geht zurück auf die Arbeiten /62,120/, das Auftauchen der Phasen  $\zeta$ ,  $\epsilon$ ,  $\eta$  und  $\gamma$  wird in /9,10,60,40,41/ behandelt. Eine Verbesserung des Tieftemperatur-Teiles wird durch eine weitere Analyse der Daten in /62,120/ erzielt werden; wie auch durch die TEM-Untersuchungen von Birnbaum et al. /121/. Sehr präzise Röntgenmessungen /122/ haben den  $\alpha$ - $\alpha'$ -Bereich genau definiert, die Ergebnisse zeigt Abb. 23. Ein Teildiagramm von Nb-D zeigt Abb. 24; man sieht, daß es relativ geringfügige Abweichungen zum System NbH gibt.

Die  $\alpha$ - $\alpha'$  Phasentrennung wird im Wesentlichen durch die indirekte elastische Wechselwirkung der Wasserstoffe hervorgerufen /1/; die  $\alpha'$ - $\beta$  Transformation durch die direkte H-H Wechselwirkung, sowie sicherlich auch durch elektronische Effekte /2,41/. Was die Fragen der Spinodalen im NbH-System anbetrifft, sei auf /123/ verwiesen. Inkohärente Spinodale werden in /124/ behandelt, Oberflächenspinodalen in /125/ und die spinodale Entmischung im kohärenten System /126/. Die Ausdehnung des supraleitenden Bereiches im NbH System geht auf /127/ zurück.

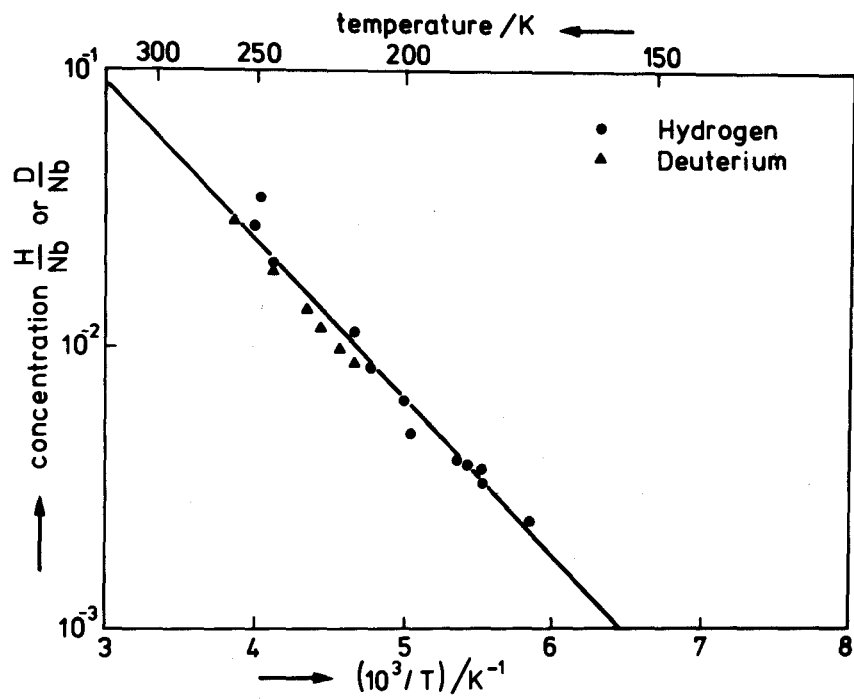


Abb. 21: Löslichkeitsgrenze von H(D) in Nb.

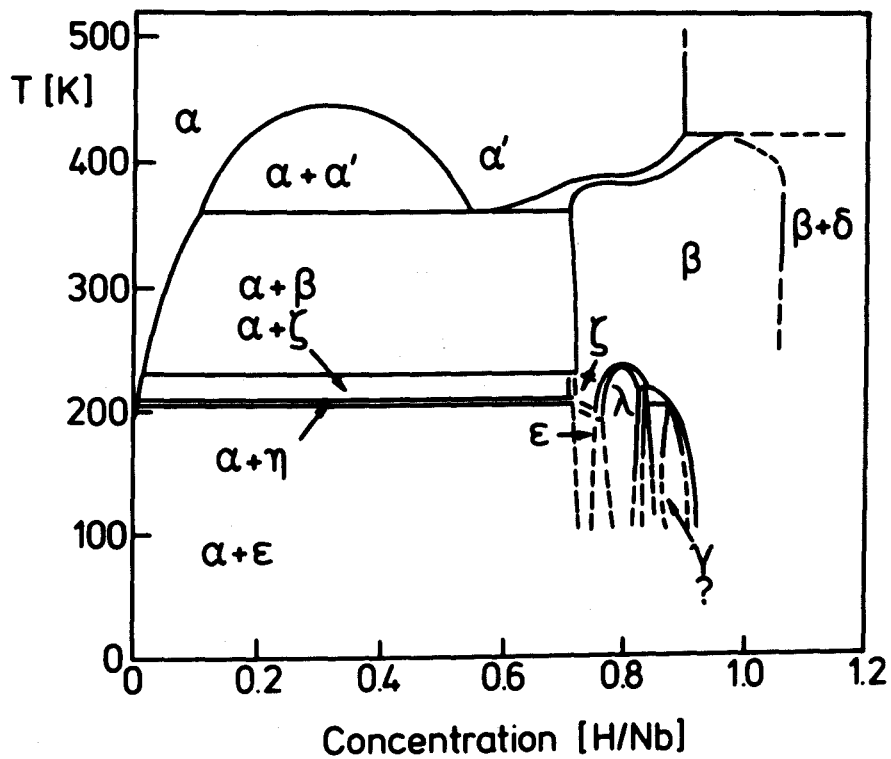


Abb. 22: Übersicht über das NbH-Diagramm.

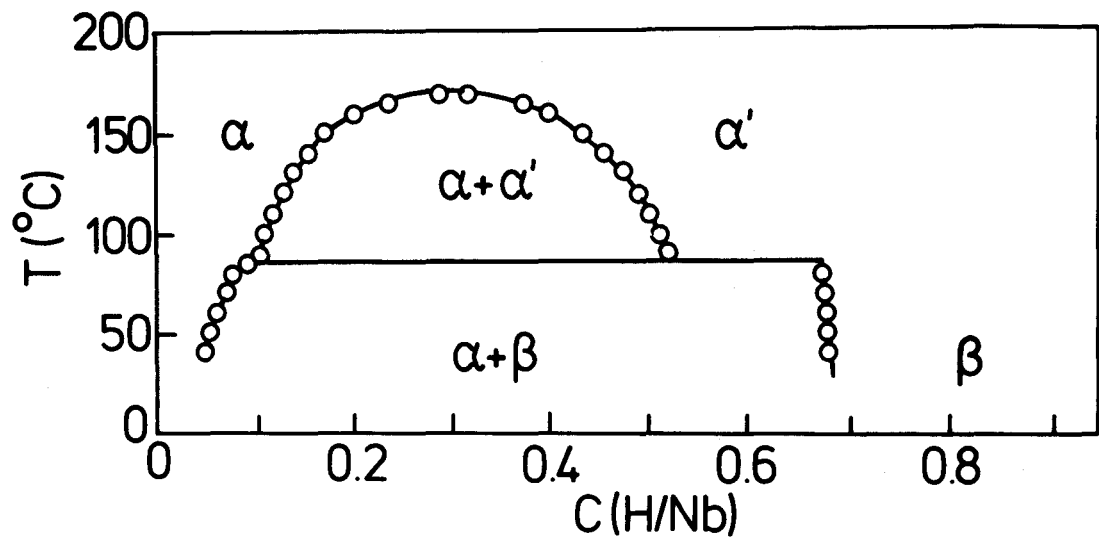


Abb. 23: NbH-Teildiagramm, Röntgenmessungen im  $\alpha$ - $\alpha'$ -Bereich.

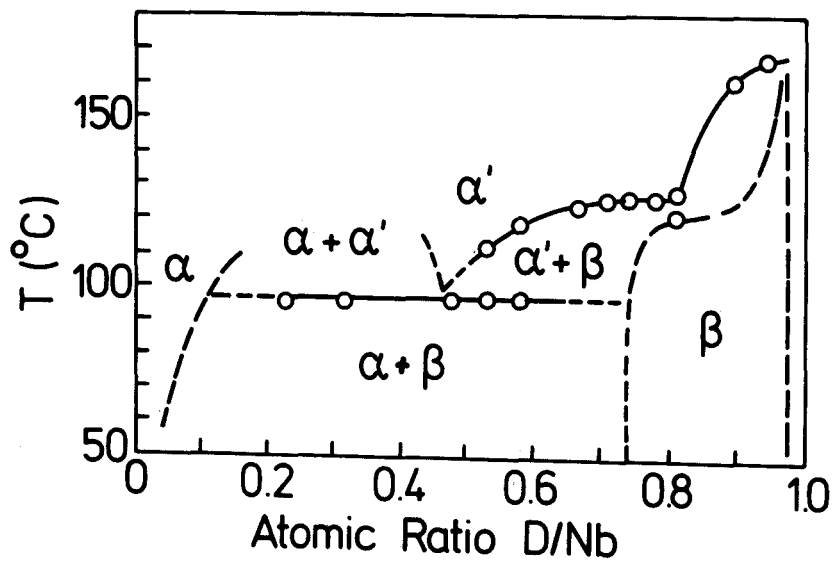


Abb. 24: NbD-Teildiagramm.

#### 4.4. Die Systeme TaH und TaD

##### Das TaH-System

Die Löslichkeitskurve zeigt Abb. 25 /86/. Sie hat eine Steigung ( $c \rightarrow 0$ ) entsprechend  $\Delta H^+ = 0,148$  eV. Die Ergebnisse einer anderen Untersuchung /128/ sind mit unseren Resultaten /86/ ungefähr vergleichbar. Eine genauere Studie der Löslichkeit ist gegenwärtig noch im Gange /129/ und sollte bessere Werte von  $c_0$  und  $\Delta H^+$  ergeben.

Das TaH-Phasendiagramm ist von einigen Autoren behandelt worden. Wir beginnen mit Messungen von Zierath /130/, die wir in Abb. 26 mit unserer Interpretation der Meßdaten zeigen. Die Löslichkeitskurve zeigt einen klaren Knick bei ca.  $10^\circ\text{C}$ , den wir mit der  $\epsilon \rightarrow \beta$  Transformation erklärt haben /86/. Das lange Zeit vorherrschende TaH-Diagramm geht auf frühe Röntgenmessungen /72/ zurück. Es zeigt schon 2 verschiedene  $\beta$ -Phasen, wogegen das Phasendiagramm, das aus p-c-T Messungen gewonnen wurde /131/ nur eine  $\beta$ -Phase zeigt. Unabhängig voneinander erschienen 1977 zwei TaH-Diagramme /77,86/, die bis 50 % eine gute Übereinstimmung zeigten, aber sich bei höheren Konzentrationen widersprachen<sup>+)</sup> .

Aufbauend auf dem DTA-Diagramm /86/ wurde das TaH-System kürzlich mit Hilfe einer sehr empfindlichen Suszeptibilitätsmethode untersucht /87/. Das erhaltene TaH-Diagramm zeigt Abb. 27. Offene Kreise bedeuten DTA-Meßpunkte hoher Genauigkeit<sup>++)</sup>, volle Kreise die Suszeptibilitätswerte. Abb. 28 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität  $\chi$  für einige Ta-Hydrate. Die entsprechenden Phasenübergänge sind in Abb. 28 eingezeichnet. In Abb. 29 sieht man den Abfall von  $\chi$  mit ansteigender Wasserstoffkonzentration. Die Balken geben den Bereich an, in dem  $\chi$  in dem experimentell

---

<sup>+)</sup>  Die Diskrepanzen wurden unserer Ansicht nach durch Inhomogenitäten der in /77/ verwendeten Pulver-Proben verursacht.

<sup>++)</sup> Für diese Tieftemperatur-Studie wurden TaH-Proben mit höherem Gewicht hergestellt (0,5-1 g) um dadurch die Empfindlichkeit zu erhöhen.

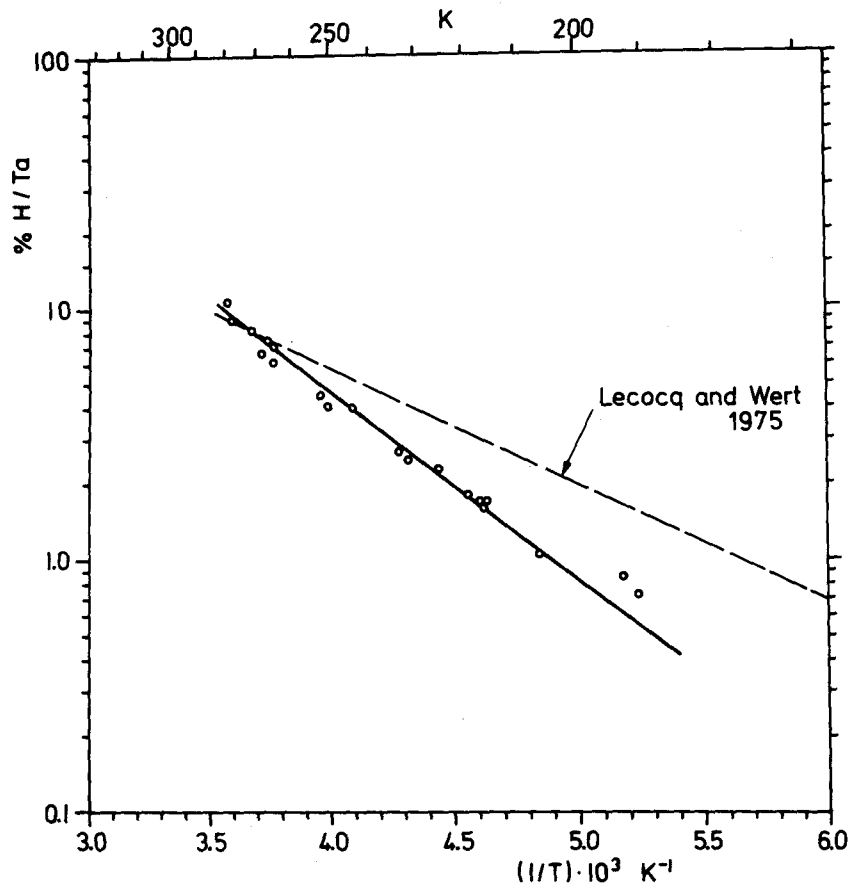


Abb. 25: Löslichkeitsgrenze von H in Ta /86/,  
Ebenfalls eingetragen: Werte von Lecocq und Wert /133/.

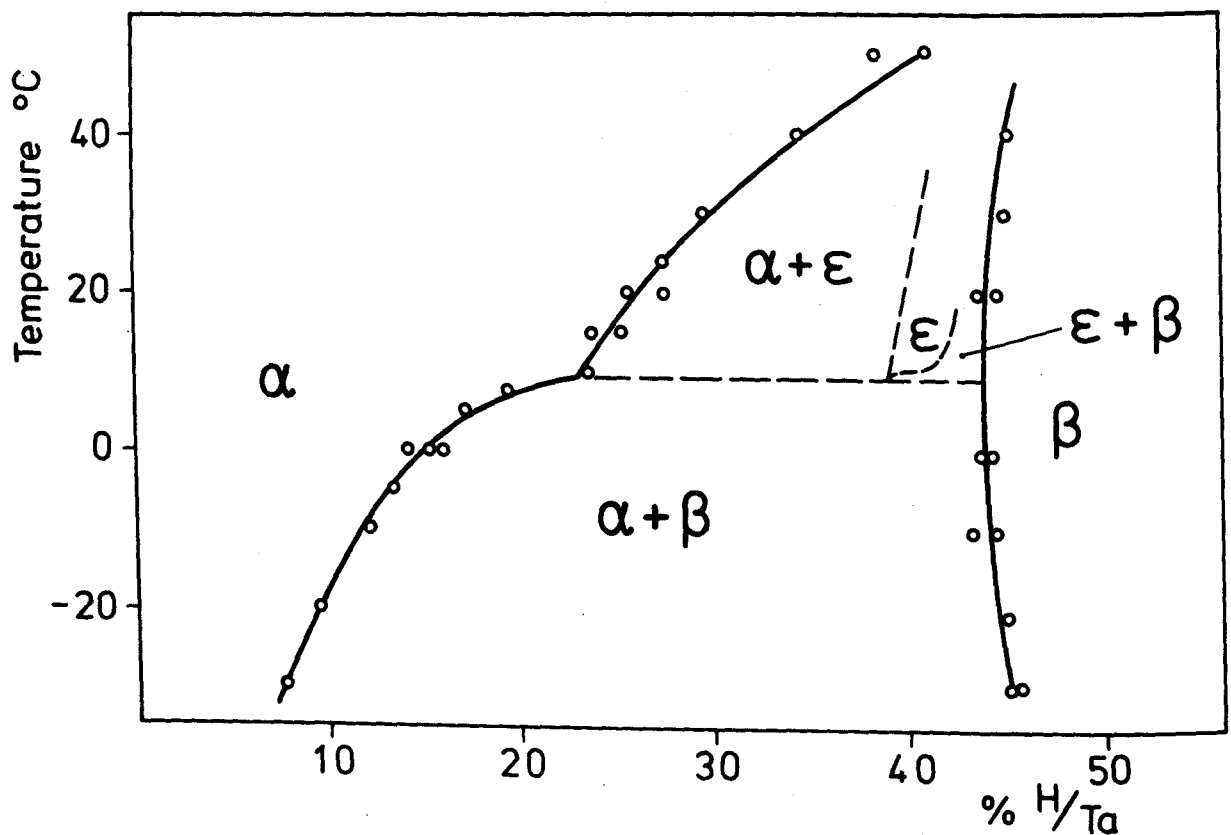


Abb. 26: TaH-Phasendiagramm nach Zierath /130/ mit Interpretation nach /86/.





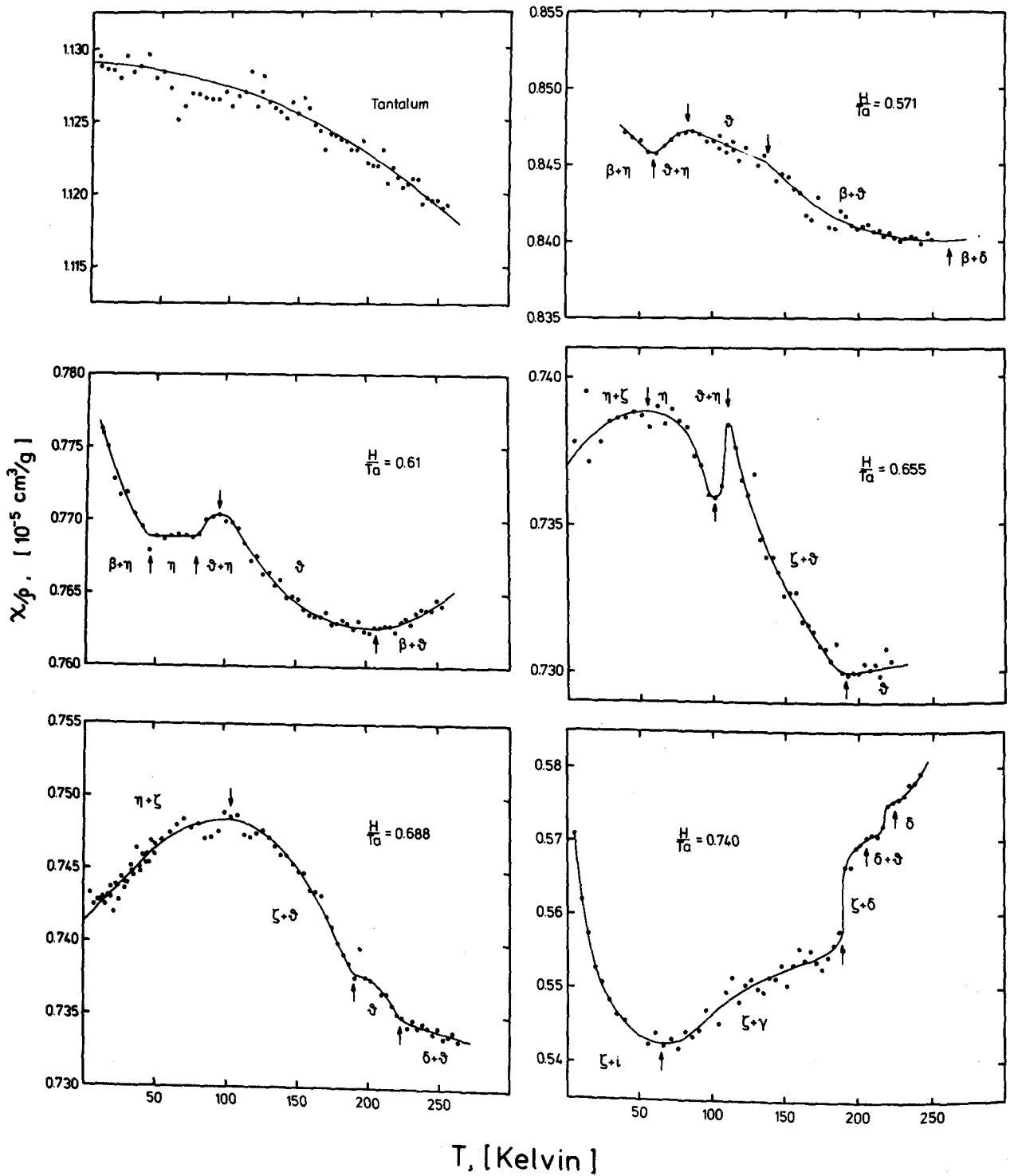


Abb. 28: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität für einige Ta-Hydride. Die verschiedenen Phasenübergänge sind als Diskontinuitäten in den  $\chi(T)$ -Kurven sichtbar.

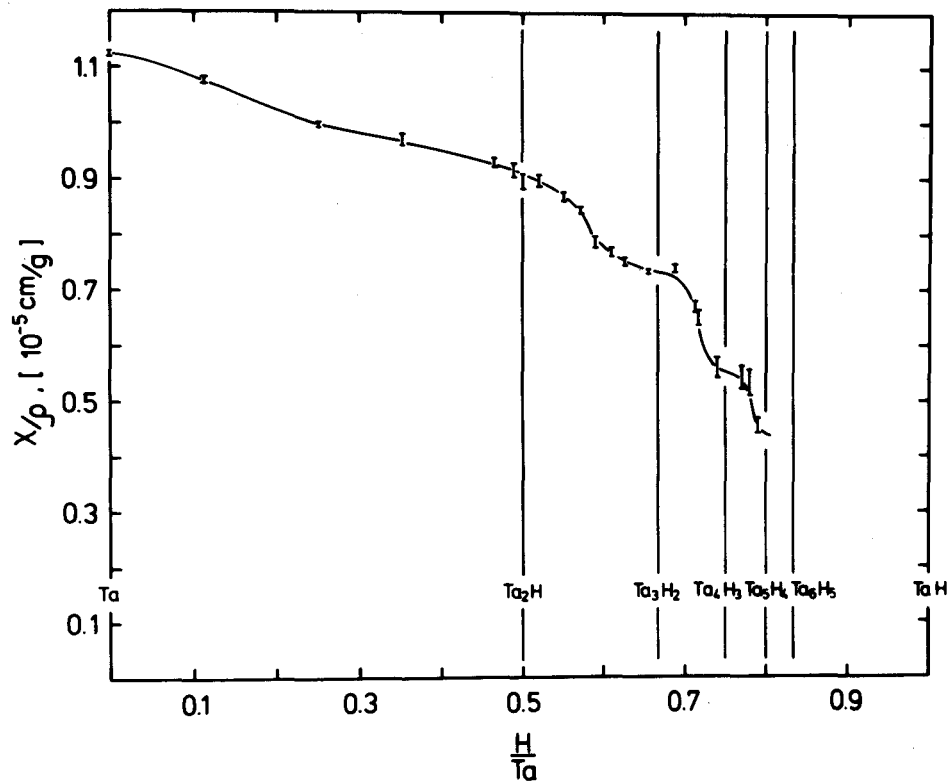


Abb. 29: Abfall von  $\chi$  mit ansteigender Konzentration. Die Stufen entsprechen ungefähr den stöchiometrischen Zusammensetzungen  $Ta_{n+1}H_n$ .

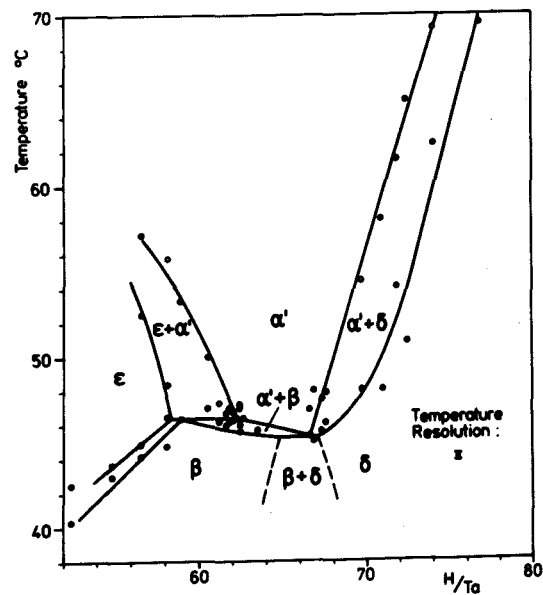


Abb. 30: TaH-Teildiagramm nach /86/.

untersuchten Temperatur-Bereich (4 - 250 K) variiert. Man sieht, daß  $x$  treppenförmig abfällt und daß die Stufen ungefähr den stöchiometrischen Verbindungen  $Ta_{n+1}H_n$  entsprechen, also  $Ta_2H$ ,  $Ta_3H_2$ ,  $Ta_4H_3$  ...

Abb. 30 zeigt ein partielles TaH-Diagramm /86/, das den Bereich um 60 % und 50 °C in mehr Detail zeigt. Im Einzelnen kann das vorliegende Diagramm /86,87/ durch folgende wichtige Züge gekennzeichnet werden:

- $\beta$  zerfällt peritektoid in  $\alpha'$  und  $\epsilon$
- $\alpha'$  zeigt die eutektische Reaktion  $\alpha' \rightarrow \beta + \delta$
- es wurde eine neue Phase  $\eta$  bei 66 % eingeführt ( $Ta_3H_2$ -Phase)
- zwei weitere Tieftemperaturphasen existieren bei ca. 72 % ( $\zeta$ ) und 80 % ( $\gamma$ )

#### Das TaD-System

Die Unterschiede zwischen den Systemen TaH und TaD dürften nicht sehr groß sein. Im wesentlichen wird das in Abb. 27 gezeigte Diagramm auch auf den TaD-Fall übertragbar sein. Trotzdem wird unten eine kurze Literaturübersicht über spezielle TaD-Studien gegeben.

Eine TaD Löslichkeitskurve wird in /132/ angegeben, mit der Steigung  $\Delta H^+ = 0,08 \pm 0,01$  eV. In der gleichen Arbeit wird auch ein sehr einfaches TaD-Phasendiagramm gezeigt. Ein unzutreffendes TaD-Diagramm /74/ unterstreicht die experimentellen Schwierigkeiten bei der Aufstellung eines solchen Diagramms. Eine etwas genauere TaD-Löslichkeitskurve als in /132/ findet man in /133/. Recht verlässliche TaD Phasendiagramme gehen auf /75,134/ zurück.

#### 4.5. Die Systeme VH und VD

Hier treten die größten Isotopieunterschiede auf, die am Ende dieses Abschnittes (4.6.) diskutiert werden. Man muß demnach klar zwischen Hydriden und Deuteriden differenzieren.

Das VH-System. Die genaueste Löslichkeitskurve geht auf eine kürzliche DTA-Arbeit zurück /106,107/ - siehe Abb. 31. Für die Steigung wurde erhalten:

$$\Delta H^+ = 0,1413 \pm 0,005 \text{ eV}$$
$$\text{und } c_o = 510 \pm 50 \%$$

Ähnliche Werte - aber mit größeren Fehlergrenzen - wurden in /135-139/ erhalten.

VH-Phasendiagramme der letzten Jahre findet man in /26,97,98,107, 140/. Abb. 32 zeigt das in diesem Institut ausgearbeitete Diagramm /26,107/, das (unserer Meinung nach) das z.Zt. genaueste VH-Diagramm ist. Die Temperaturen der diversen Phasenübergänge sind:

Eutektoide Reaktion	$\epsilon \rightarrow \alpha + \beta$	$(164 \pm 1)^\circ\text{C}$
Zerfall von (50 %)	$\beta \rightarrow \epsilon$	$(173 \pm 1)^\circ\text{C}$
" " (50 %)	$\epsilon \rightarrow \alpha$	$(197 \pm 1)^\circ\text{C}$
Peritektoide Reaktion	$\delta \rightarrow \eta$ (oder $\beta$ ) + $\epsilon$	$-(51 \pm 1)^\circ\text{C}$

Ein partielles Hochtemperaturdiagramm (ein Ausschnitt aus Abb. 32) wird in Abb. 33 gezeigt. Die unklaren Punkte im VH-Diagramm sind gegenwärtig die folgenden:

- wo liegen Zweiphasengebiete vor und wo liegen kontinuierliche Übergänge vor<sup>+)?</sup>

---

<sup>+) Es ist z.B. durchaus möglich, daß es kein  $(\beta+\epsilon)$  Zweiphasengebiet gibt, sondern daß  $\beta$  kontinuierlich in  $\epsilon$  übergeht. Siehe z.B. /143/.</sup>

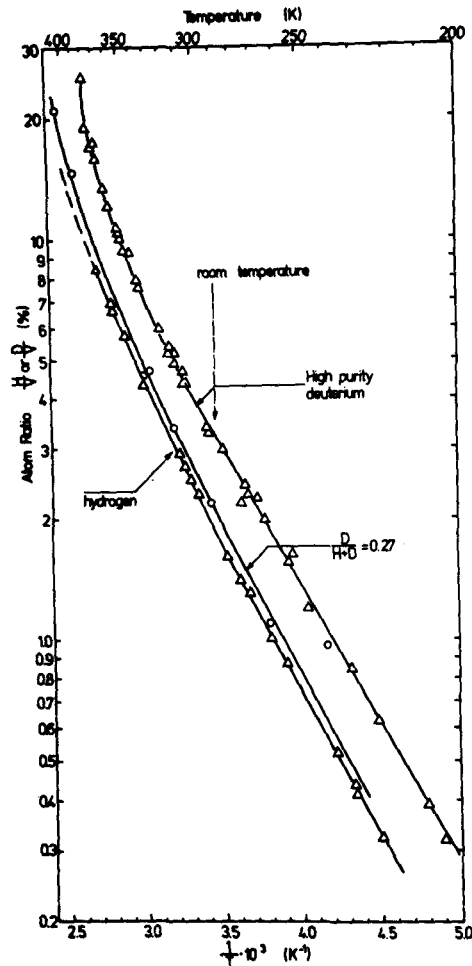


Abb. 31: Löslichkeitsgrenzen für H und D in höchst reinem V /106,107/; die Ergebnisse für ein Isotopengemisch sind auch eingetragen. Beachte den Isotopieeffekt.

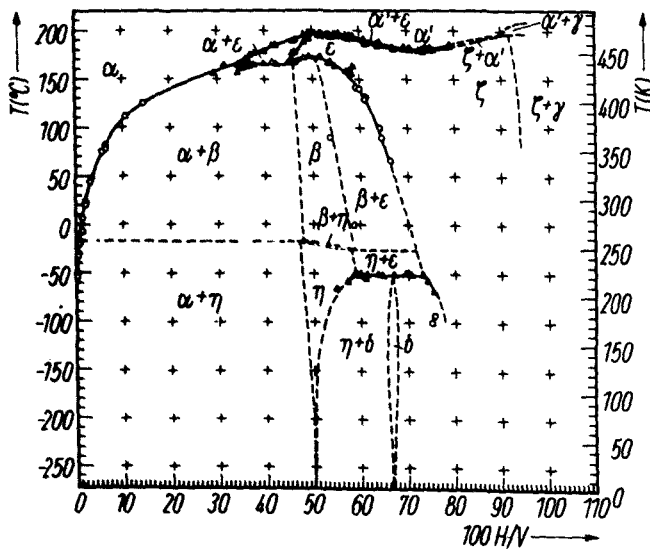


Abb. 32: VH-Phasendiagramm nach /26/. DTA-Messungen

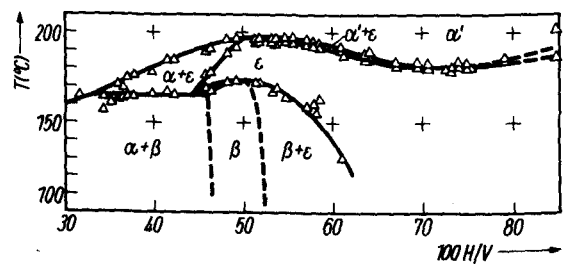


Abb. 33: VH-Teildiagramm. Ausschnitt aus Abb. 32.

- muß die Phase  $\eta$  eliminiert werden oder läßt sie sich mit unabhängigen Methoden nachweisen?
- welche Tieftemperaturphasen existieren noch zwischen 75 und 100 % und wie verlaufen die Phasengrenzen<sup>+)?</sup>

#### Das System V-D

Der in Abb. 31 gezeigte VD-Solvus<sup>++)</sup> wird durch die Werte

$$\Delta H^+ = 0,1350 \pm 0,004 \text{ eV}$$

und  $c_0 = 700 \pm 70 \%$

beschrieben. Oberhalb von ca. 2 % D/V werden schon Abweichungen von der linearen Idealform gefunden. In dieser Krümmung drückt sich die H-H-Wechselwirkung aus (siehe Abschnitt 4.2.). Innerhalb der Fehlergrenzen ergab sich also für VH und VD die gleiche Solvus-Steigung. Über den in Abb. 31 sichtbaren Isotopeneffekt war erstmals in /136/ berichtet worden, unsere Arbeit /106,107/ konnte den Effekt erfassen und quantitativ bestätigen. Weitere V-D Löslichkeitsmessungen finden sich in /141/, sind aber nicht sehr genau.

VD-Phasendiagramme sind von verschiedenen Autoren erschienen; siehe z.B. /92,103,105/; von diesen Arbeiten war Asano's Diagramm /103/ das zutreffendste. Die Ergebnisse unserer eigenen DTA-Messungen /106,107/ zeigt Abb. 34; das Diagramm unterscheidet sich in folgenden wesentlichen Punkten von Asano's Diagramm /103/

- es wurde die neue Phase  $\zeta$  eingeführt
- der Existenzbereich von  $\gamma$  wurde genau definiert

---

<sup>+)</sup>  Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß es außer  $\delta$  noch weitere völlig geordnete Tieftemperaturphasen gibt - nur sind sie wegen experimenteller Schwierigkeiten noch nicht gefunden worden.

<sup>++)</sup>  Es wurde zusätzlich auch eine Löslichkeitskurve für das Isotopenverhältnis  $D/(H+D) = 0,27\%$  gemessen (Abb. 31). Hier wurde gefunden  $\Delta H^+ = 0,1413 \text{ eV}$  und  $c_0 = 600 \%$ .

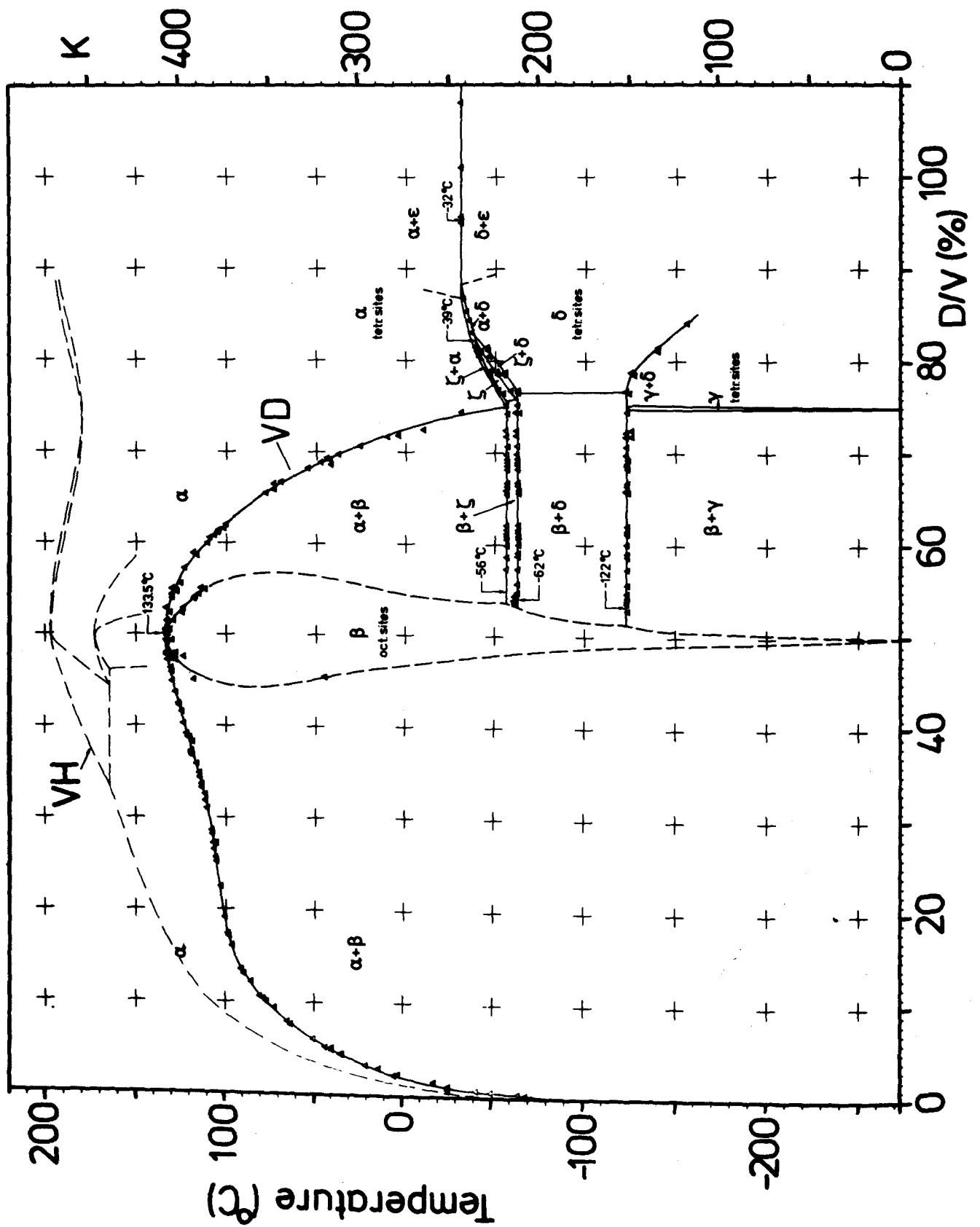


Abb. 34: VD-Diagramm /106,107/. DTA-Messungen. Die Umrisse des VH-Diagramms sind gestrichelt eingezeichnet.



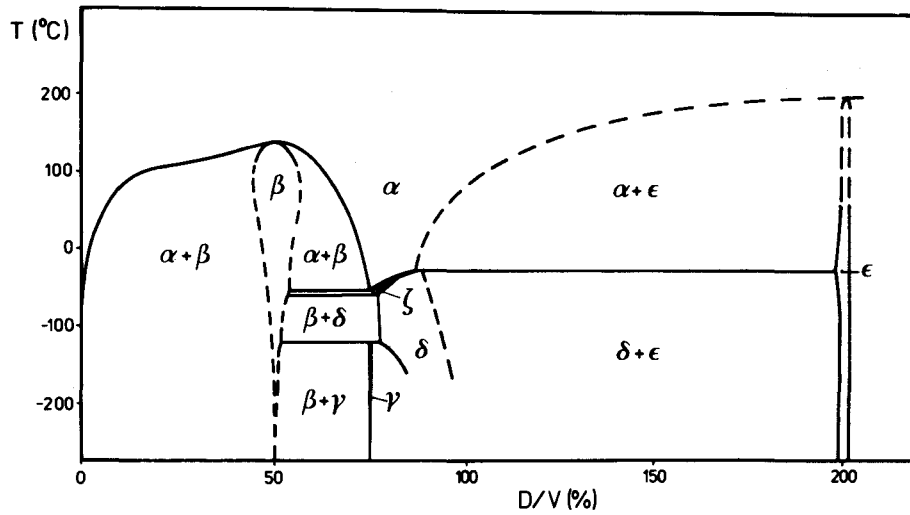


Abb. 35: Schematisches VD-Diagramm von 0 - 200 % /106,107/.

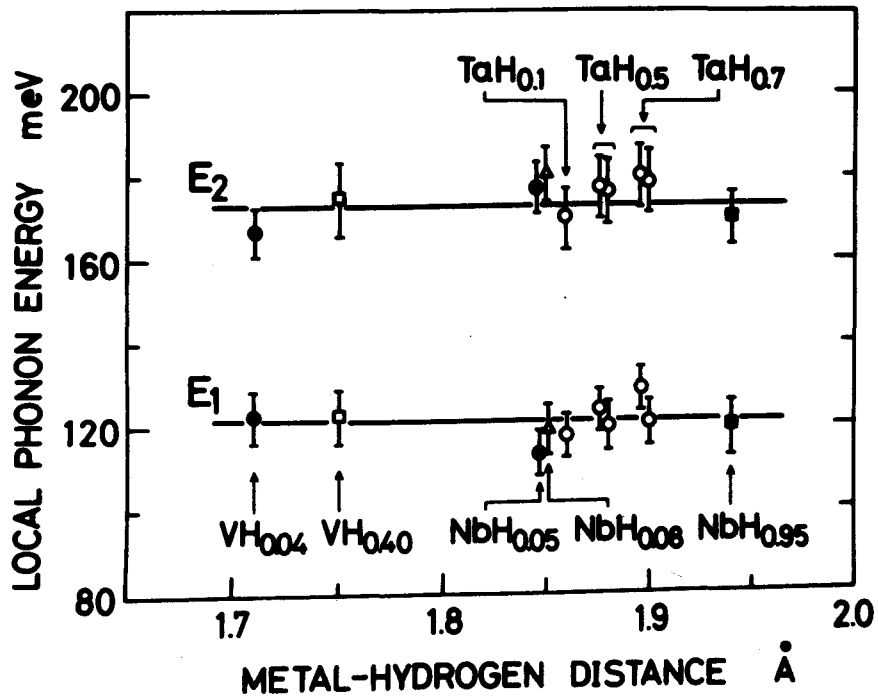


Abb. 36: Die optischen Phononenenergien bei Tetraederlagen /80/ für Nb, Ta, V - H Legierungen.

- das Diagramm wurde zu hohen Konzentrationen hin erweitert
- die Übergangstemperaturen und Konzentrationen wurden mit hoher Genauigkeit bestimmt

Der Zerfall  $\delta \rightarrow \alpha + \epsilon$  bei  $-32^\circ\text{C}$  konnte bis ca. 180 % verfolgt werden; damit liegt die Konstruktion des Phasendiagrammes, wie es schematisch in Abb. 35 von 0 - 200 % gezeigt ist, recht nahe.

Die noch ausstehenden Punkte im VD-Diagramm sind folgende:

- gibt es noch eine - oder mehrere - Tieftemperatur-Phasen entsprechend den in /108/ gefundenen Übergängen? (Wie bei V-H ist es sehr wahrscheinlich, daß noch weitere völlig geordnete V-Deuteride existieren. Hier sind Messungen bis 4 K dringend angezeigt).
- die Kristallstruktur von  $\zeta$
- eine über /142/ hinausgehende Theorie der Isotopieunterschiede zwischen VH und VD

#### 4.6. Der Isotopieeffekt bei Vanadium

Wie schon erwähnt wurde, können bei Vanadium sowohl die Tetraederlagen (T) (Phase  $\alpha_H$ ,  $\alpha_D$ , etc. ...) wie auch die Oktaederlagen (Phasen  $\beta_H$ ,  $\beta_D$ ,  $\delta_H$ ,  $\delta_D$ , ...) besetzt werden. Ist z.B. ein Oktaederplatz  $O_z$  schon mit H(D) besetzt, dann ist ein benachbarter  $O_z$ -Platz günstiger, als entsprechende  $O_y$ ,  $O_z$  oder T-Plätze /143/. Liegt eine geordnete H(D)-Legierung mit  $O_z$ -Besetzung vor<sup>+</sup>), die wegen der starken Ausdehnung in z-Richtung ein hohes c/a-Verhältnis von ca. 1,1 hat, so werden durch Aufheizen die Oktaederlagen thermisch entvölkert. Der Wasserstoff springt also

---

<sup>+</sup>) Streng genommen muß man  $O_{z1}$  und  $O_{z2}$ -Plätze unterscheiden /97/. Betrachtet man (110) Ebenen, so hat man für die  $O_{z1}$ - $O_{z2}$ -Ebenen die Reihenfolge 1212 bei der  $\beta_H$ -Phase (bei genau 50 % sind die  $O_{z2}$ -Ebenen leer). Für die  $\delta_H$ -Phase gilt die Stapelfolge 112 112 ...

auf T-Plätze und das c/a-Verhältnis nähert sich langsam dem Grenzwert von 1,06 beim Phasenübergang.

Von Interesse ist nun das Schwingungsverhalten von H(D) in O- und T-Lagen. Nach Dederichs /144/ hat man für T-Lagen im k.r.z. Gitter doppelt entartete Frequenzen in y und z Richtung und eine andere Frequenz in x-Richtung. Bei longitudinalen Federkonstanten wurde erhalten:

$$\omega_x^2 = \frac{4}{5} f/M \quad \text{und} \quad \omega_y^2 = \omega_z^2 = \frac{8}{5} f/M \quad (39)$$

d.h. die doppelt entartete Frequenz sollte  $\sqrt{2}$  höher sein als  $\omega_x$ . Für k.r.z. O-Lagen erhält man auch 2 Frequenzen; unter der Annahme von Spiralfedern f zu den 2 nächsten Nachbarn in z-Richtung und Federn f' zu den 4 Nachbarn in der x-y-Ebene erhält man für die lokalisierten Moden:

$$\omega_z^2 = \frac{2f}{M} \quad \text{und} \quad \omega_x^2 = \omega_y^2 = \frac{2f'}{M} \quad (f > f') \quad (40)$$

Experimentell findet man bei T-Besetzung (Abb. 36) 2 Energieniveaus  $E_1$  und  $E_2$ , die sich durch obigen Faktor  $\sqrt{2}$  unterscheiden. Diese Energien sind unabhängig vom Metall-Wasserstoff-Abstand /80/.

Bei den O-Lagen findet man für  $\beta$ -VH jedoch nur eine Energie der optischen Schwingung, nämlich  $E \approx 0,5$  eV /145,146/. - Die verschiedenen Energiewerte der optischen Schwingung werden unten zusammengefaßt:

	O-Lagen	T-Lagen
H	$h\nu = 0,05$ eV	0,12 und 0,17 /145/
D	$= 0,05$	0,08 und 0,12 /147/

Daraus folgt, daß auch die Nullpunktsenergien  $\frac{3}{2} h\nu$  für O und T-Lagen sehr verschieden sind. Wie unten gezeigt wird, ist dieser Energieunterschied für den großen Isotopieeffekt zwischen VH und VD verantwortlich /142/.

Nach Entin et al. /142/ kann man die Ordnungs-Unordnungs-Temperaturen durch die Enthalpie- und Entropieänderungen ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) ausdrücken.

$$T^H = \Delta H^H / \Delta S^H \quad (41)$$

$$T^D = \Delta H^D / \Delta S^D \quad (42)$$

Der Temperaturunterschied zwischen den Umwandlungstemperaturen wird also

$$\Delta T = T^H - T^D = (\Delta H^H / \Delta S^H - \Delta H^D / \Delta S^D) \quad (43)$$

Die  $\Delta H$  und  $\Delta S$ -Werte kann man in einen Konfigurations- und einen Vibrationsanteil zerlegen.  $\Delta S^{\text{vib}}$  wird vernachlässigt,  $\Delta S^{\text{conf}}$  kann man mit Methoden der statistischen Mechanik berechnen.  $\Delta H_H^{\text{vib}}$  und  $\Delta H_D^{\text{vib}}$  kann man aus den Schwingungsenergien in 0 und T Lagen erhalten (der  $\beta \rightarrow \alpha$  Übergang ist ja ein  $O \rightarrow T$  Übergang); z.B. gilt

$$\Delta H_H^{\text{vib}} = 3/2 (\hbar \omega^T - \hbar \omega^O) \quad (44)$$

Da also eine beträchtliche Differenz zwischen  $\Delta H_H^{\text{vib}}$  und  $\Delta H_D^{\text{vib}}$  besteht, wird sich eine größere Temperaturdifferenz  $\Delta T$  ergeben. Entin et al. /142/ haben für den Übergang  $\beta_D \rightarrow \alpha$  und  $\beta_H \rightarrow \alpha$  ein  $\Delta T$  von 90 °C berechnet; dieser Wert gibt die Größenordnung richtig wieder.

Bei der Löslichkeitskurve läßt sich der Isotopieeffekt auf das oben Gesagte zurückführen. Die Steigungen  $\Delta H^+$  sind für H und D innerhalb der Fehlergrenzen gleich groß, verschieden sind nur die  $c_o$ -Werte. In den  $c_o$ -Werten steckt aber als entscheidende Größe die Umwandlungstemperatur  $T^{\beta\alpha+}$ ; folglich müssen auch die  $c_o$ -Werte stark isotonenabhängig sein.

---

<sup>+</sup>) In Abb. 31 nähert sich der Solvus asymptotisch einer Senkrechten, die die horizontale  $1/T$ -Achse bei  $1/T^{\beta\alpha}$  schneidet. ( $c_o$  gibt an, wo der extrapolierte lineare Teil die Ordinate schneidet)

Unten wird tabellarisch eine Zusammenfassung der wichtigsten Isotopieunterschiede zwischen VH und VD gegeben:

VH	VD
Solvus: $c_0 = 510 \pm 50 \%$ $T^{\beta\epsilon}: 173^\circ\text{C}$	$c_0 = 700 \pm 70 \%$ $T^{\beta\alpha} = 133,5^\circ$
keine Tieftemperaturphasen mit T-Lagen ( $c > 50 \%$ )	keine Tieftemperaturphasen mit O-Lagen (für $c > 50 \%$ )
Für $c = 80 \%$ und $20^\circ\text{C}$ liegt teilweise geordnete $\epsilon$ -Phase vor	Für $c = 80 \%$ und $20^\circ\text{C}$ liegt kubische $\alpha$ -Phase vor
von $100 - 200 \%$ ( $20^\circ\text{C}$ ): teilweise geordnete VH- Phase im Gleichgewicht mit $\text{VH}_2$	von $100 - 200 \%$ ( $20^\circ\text{C}$ ): kubische $\alpha$ -Phase im Gleich- gewicht mit $\text{VD}_2$

#### 4.7. Kalorimetrische Untersuchungen der Systeme Nb-, Ta-, V-H, D

Untersuchungen der Phasenübergänge in Hydriden können z.B. mit adiabatischen Kalorimetern oder DTA-Geräten durchgeführt werden. Dabei werden Entropieänderungen und Reaktions-Enthalpien durch Integration der Meßkurven gewonnen. Es ist z.B.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} c_p/T \cdot dT \approx \Delta H/T \quad (45)$$

Bei der DTA erhält man  $\Delta H$  durch die Peakflächen, daraus ergibt sich bei Phasenumwandlungen, die bei einer bestimmten Temperatur  $T$  ablaufen,  $\Delta S = \Delta H/T$ .

Das NbH-System: Messungen von  $\Delta H$  liegen für den Übergang von  $\beta \rightarrow \alpha'$  ( $70 \leq c \leq 100 \%$ ) vor /148/; die Ergebnisse zeigt Abb. 37. Man sieht, daß  $\Delta H^{\beta\alpha'}$  quadratisch von der Konzentration abhängt.

Dieser Zusammenhang konnte im Rahmen einer Modellrechnung /148/ erklärt werden.

Das Ta-H(D)-System: Die Messungen am TaD-System sind in Abb. 38 wiedergegeben /75/. In einer neueren Arbeit /77/ werden alle kalorimetrischen Daten von TaH und TaD zusammengefaßt. Das Ergebnis zeigt Abb. 39. Eingetragen in Abb. 38 und 39 sind auch die Ergebnisse von Berechnungen der  $\Delta H$ -,  $\Delta S$ -Werte; die Übereinstimmung mit dem Experiment ist befriedigend.

#### Die Systeme VH und VD

Die VH-Übergangsenthalpie und Entropieänderungen nach /97/ zeigt Abb. 40 und 41. Wir haben in Abb. 40 auch die Summe der Einzelenthalpien eingezeichnet, um einen Vergleich mit dem VD-System zu ermöglichen.

Bei dem VD-System liegen eigene Messungen vor /106,107/, die mit Asano's Daten /103/ verglichen werden können. Die  $\Delta H$ -Werte (Abb. 42) /106/ stimmen sehr gut mit den älteren Messungen /103/ überein. Diskrepanzen ergeben sich nur für den Bereich  $\gamma \rightarrow \delta$ . Ähnliches gilt auch für die  $\Delta S$ -Werte in Abb. 43, wo gute Übereinstimmung zu sehen ist.

Man sieht auch in den Wärmetönungen klare Isotopieeffekte zwischen VH und Vd. So ist z.B. die Gesamtenthalpie beim  $\beta_H \rightarrow \epsilon_H \rightarrow \alpha_H$  Übergang bei  $\sim 50\% \sim 2750$  Wsec, wogegen die Gesamtenthalpie beim  $\beta_D \rightarrow \alpha_D$  Übergang nur ca. 2000 Wsec beträgt. Ähnliche Beispiele lassen sich in Abb. 42 und 43 noch weitere finden.

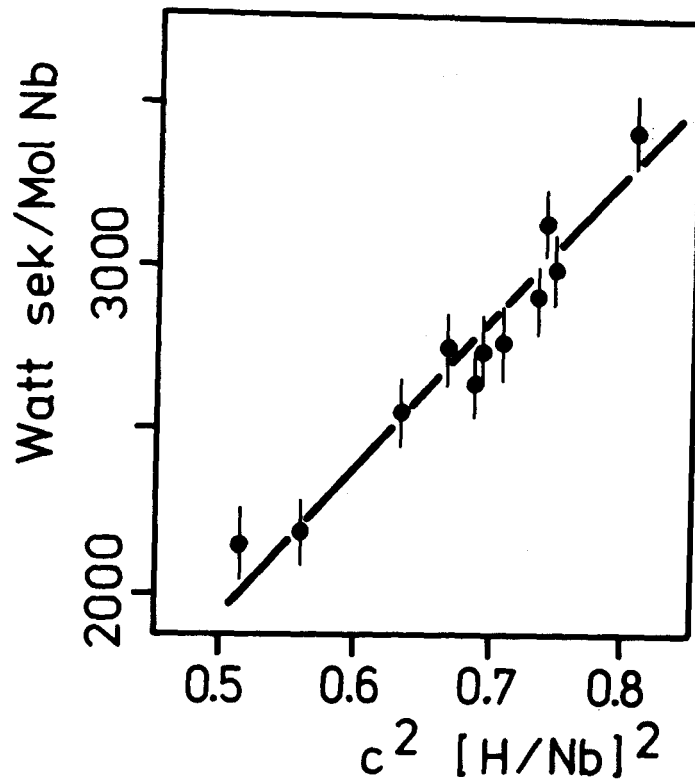


Abb. 37: Die Abhängigkeit der Umwandlungs-Enthalpie  $\Delta H^{\beta\alpha'}$  von der Konzentration bei NbH-Legierungen, nach Welter /148/.

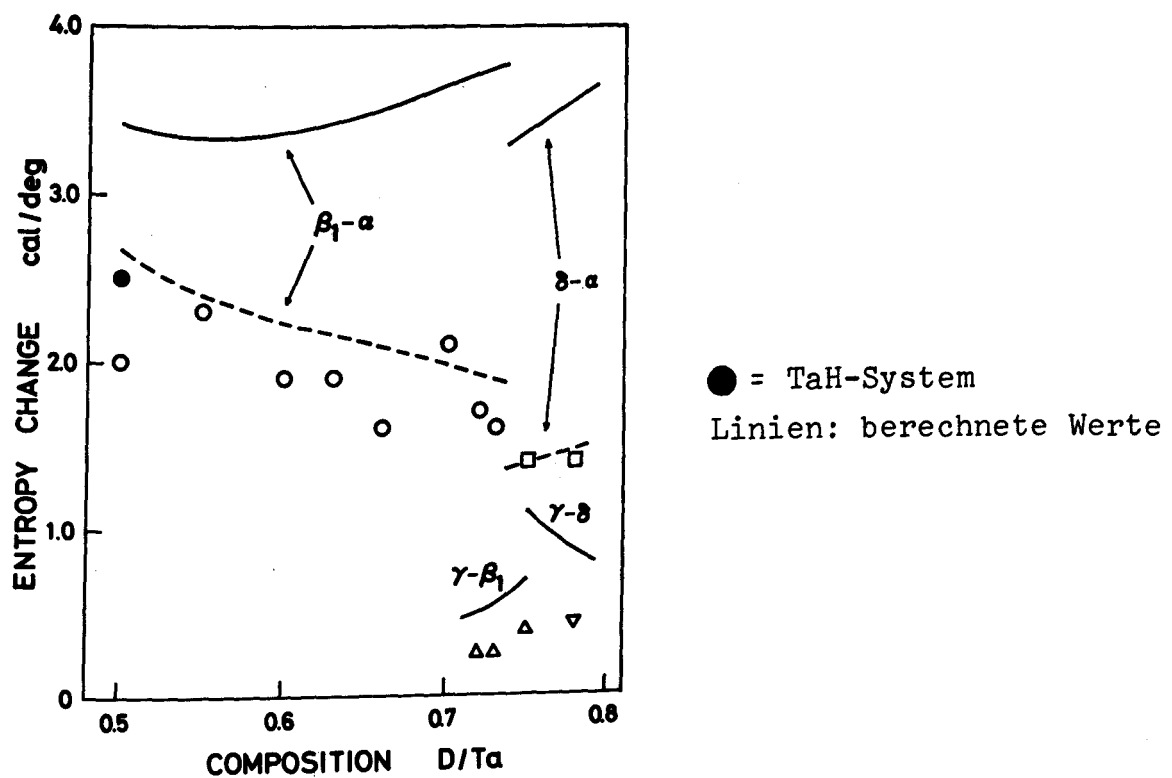


Abb. 38: Entropieänderungen /75/ im TaD System.

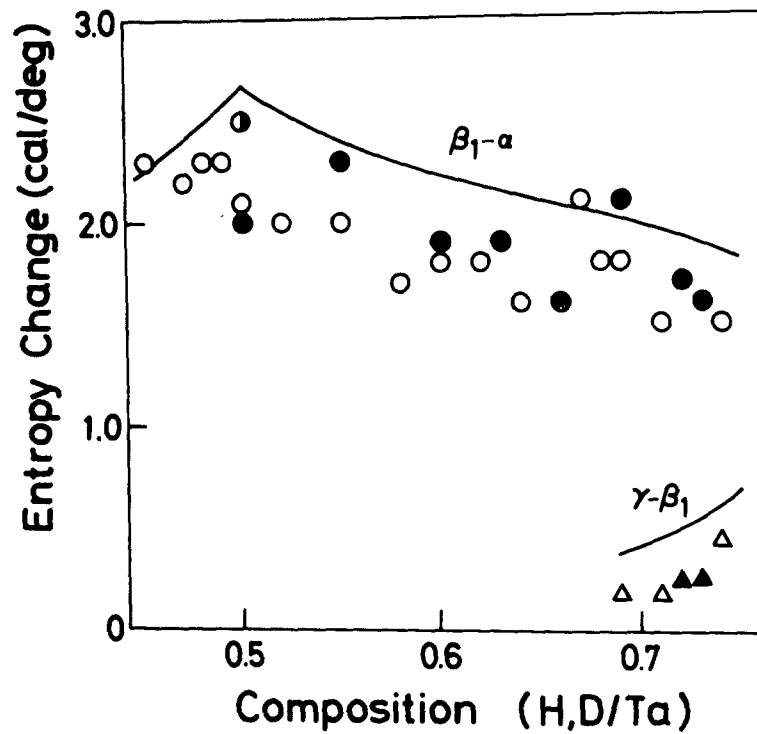


Abb. 39: Zusammenfassung der Entropieänderungen in den Systemen TaH und TaD /77/.  
 (▲, ● = TaD-Legierungen, △, ○ = TaH-Legierungen)  
 ● Meßwert von Saba et al.  
 Durchgezogene Linie: Modell-Rechnung.

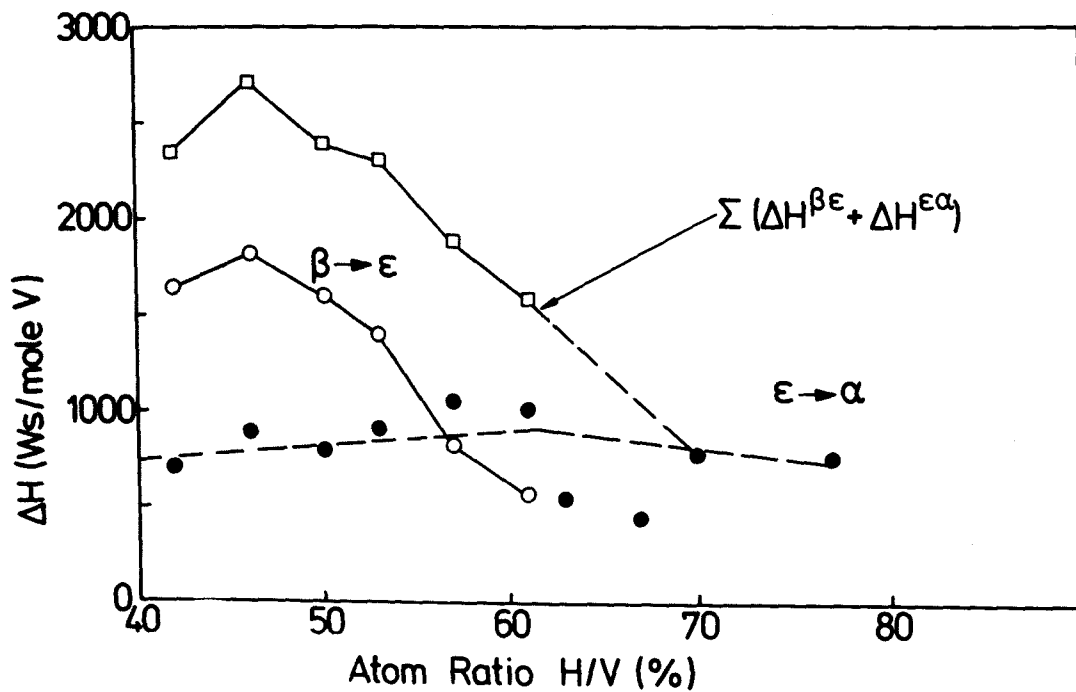


Abb. 40: Übergangsenthalpien  $\Delta H$  im VH System /97/.



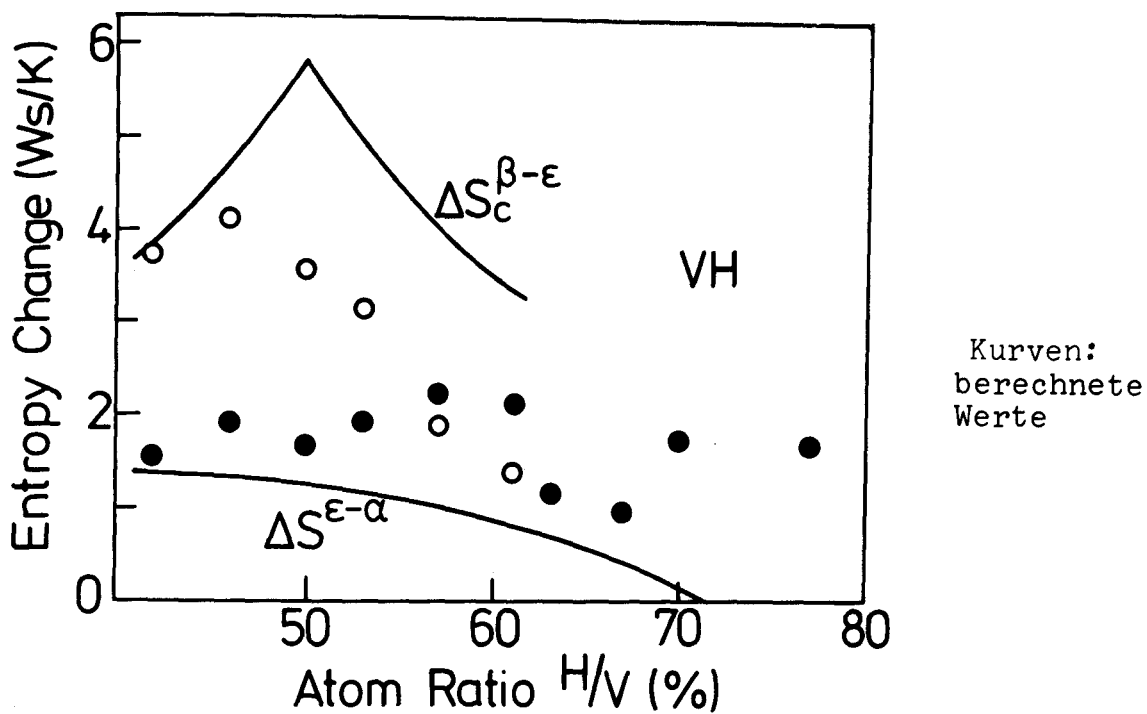


Abb. 41: Entropieänderungen im VH-System /97/

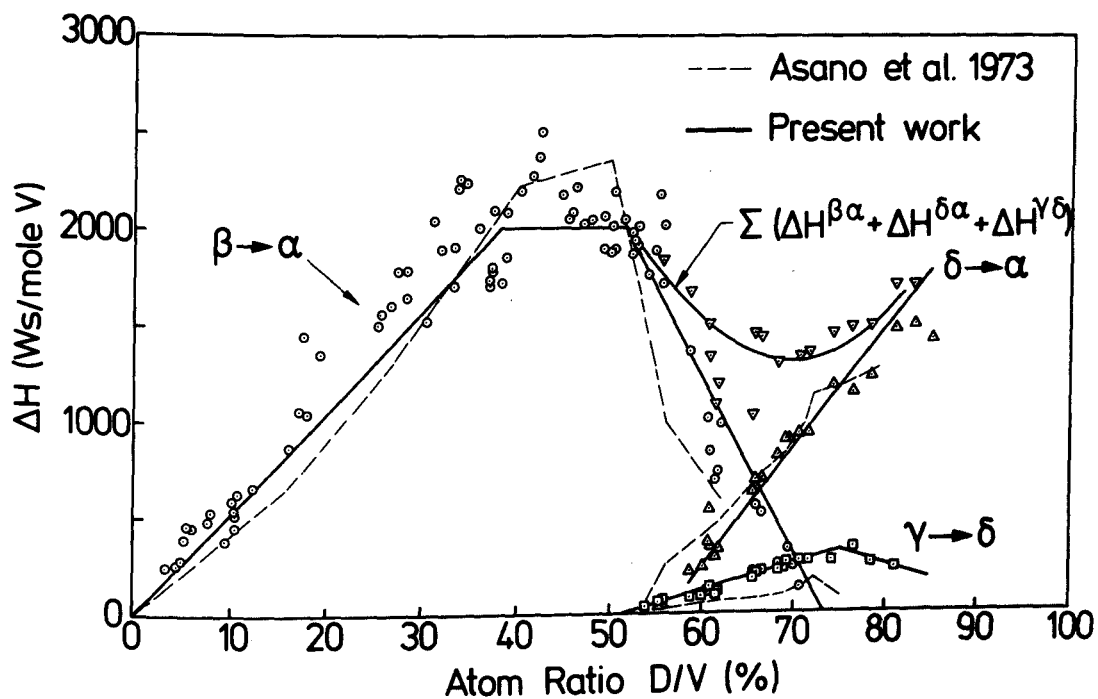


Abb. 42:  $\Delta H$ -Messungen im System VD /106/ für 3 verschiedene Umwandlungen.

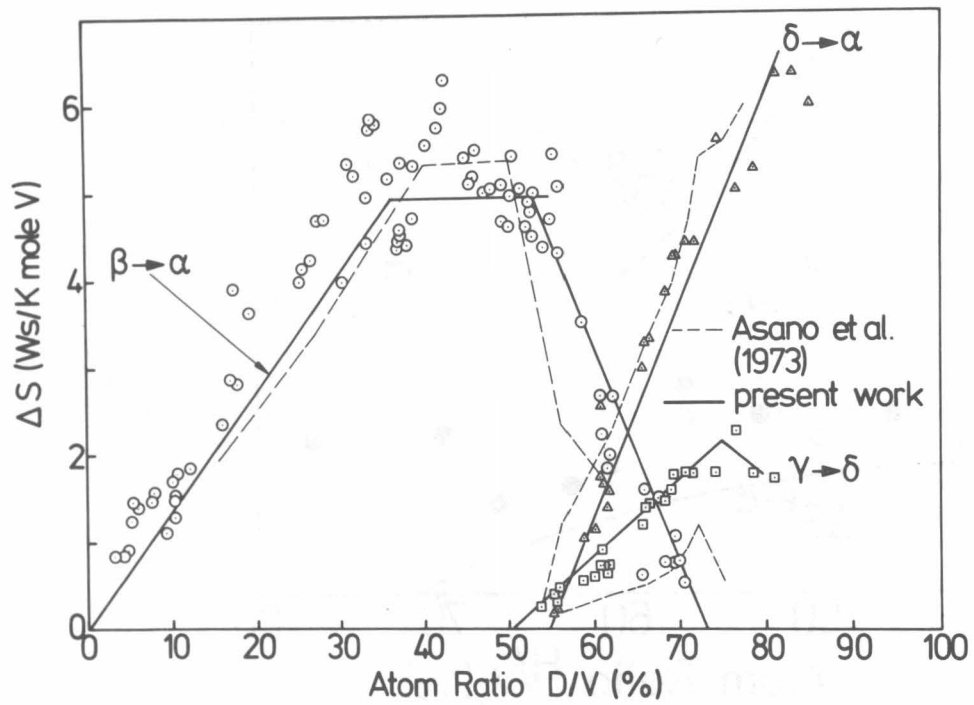


Abb. 43: Entropieänderungen im VD-System /106/.

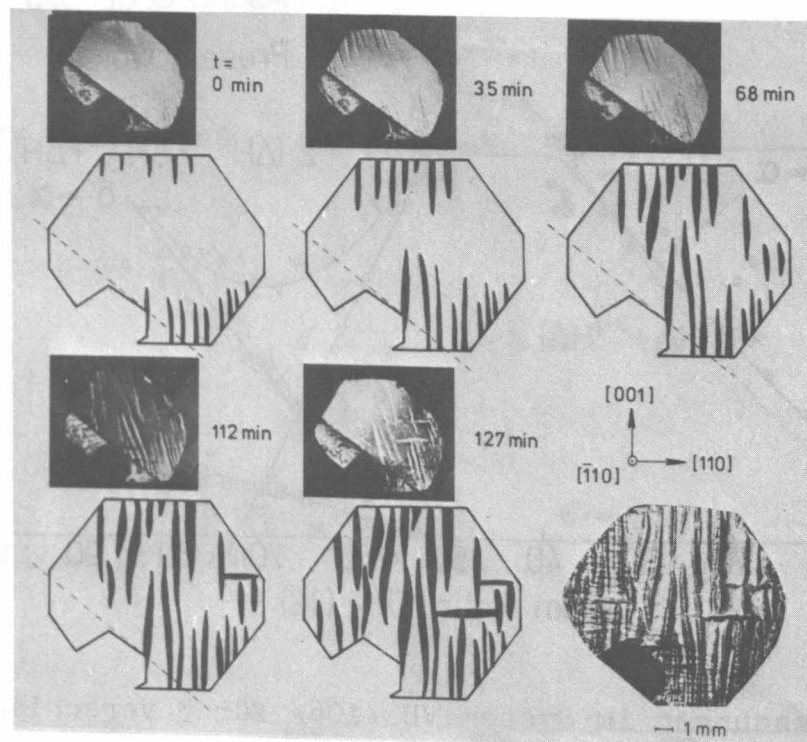


Abb. 44: Morphologie der  $\alpha$ - $\alpha'$  Phasentrennung im NbH-System /12/. Beim Abkühlen von 180 °C auf 140 °C wächst die  $\alpha'$ -Phase plattenförmig auf (100)-Ebenen in die  $\alpha$ -Phase hinein.

## 5. Morphologische Fragen

### 5.1. Elemente der Theorie von Wagner und Horner

Die Wechselwirkung von abgeschirmten Protonen in einem Metall kann zweierlei Art sein /1,149-151/:

- die direkte elektronische Wechselwirkung (WW); sie ist sehr kurzreichweitig. Sie kann abstoßend oder anziehend sein (Friedel-Oszillationen). Diese WW ist sehr schwer zu berechnen.
- die indirekte elastische WW zwischen Protonen. Diese WW kann durch Kanzaki-Kräfte ersetzt werden (siehe  $P_{ij}$ ); sie ist nur in endlichen Kristallen gegeben; hat makroskopische Reichweite, ist anziehend und wird entscheidend durch die geometrische Form des Kristalls beeinflusst.

Im Rahmen einer Kontinuums-Beschreibung /149-151/ kann die gesamte elastische Energie wie folgt geschrieben werden,

$$H_{el} = \frac{1}{2} \int \epsilon_{ij}(r) C_{ijkl} \epsilon_{kl}(r) dV - \int \rho(r) P_{ij} \epsilon_{ij}(r) dV \quad (46)$$

$\rho(r)$  = Wasserstoffdichte

$\epsilon_{ij}$  = Verzerrungstensor

$C_{ijkl}$  = elastische Konstanten

Durch Umformen erhält man

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \int \rho(r) P_{ij} \epsilon_{ij}(r, \{\rho\}) dV \quad (47)$$

Es wurde nun der Ansatz gemacht

$$P_{ij} \epsilon_{ij}(r, \{\rho\}) = \int W(r, r') \rho(r') dV \quad (48)$$

Damit ergibt sich  $H_{el}$ :

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \iint \rho(r) W(r, r') \rho(r') dV dV' \quad (49)$$

Betrachten wir zuerst einen völlig inkohärenten Zustand, wo keine Spannungen mehr um die wasserstoffreichen Gebiete existieren also  $\sigma = 0$  ist. Hier müssen Versetzungen eingeführt werden, das Gitter muß plastisch verformt werden. Man kann für beliebige  $\rho(r)$  die inkohärenten Dehnungen  $\epsilon_{ij}^{\text{ink}}$  nicht aus einem stetig differenzierbaren Verschiebungsfeld ableiten.

Im völlig kohärenten Zustand sind noch keine Versetzungen in die Grenzfläche eingebaut worden, die Gitterebenen verlaufen stetig durch die Gebiete niedriger und hoher Wasserstoffkonzentration. Es treten also Kohärenzspannungen auf. Dieser Fall läßt sich rechnerisch erfassen (siehe unten).

Für die Wechselwirkungsenergie zwischen 2 Protonen kann man ableiten /149-151/

$$E^{\text{WW}} = - \int \rho^{(2)}(r) P \epsilon_{ii}^{(1)} dV = - \frac{3P^2 k^R}{V} \quad (50)$$

Hier ist:

$$\begin{aligned} P_{ij} &= P \cdot \delta_{ij} \\ k^R &= \frac{4\pi}{3} k^\infty \frac{4\mu}{3\lambda+2\mu} \\ k^\infty &= \frac{1}{4\pi} \frac{1}{2\lambda+\mu} \\ \mu &= C_{44} \\ \mu, \lambda &= \text{Lamé-Koeffizienten} \end{aligned}$$

Man erkennt, daß die WW anziehend ist ( $k^R > 0$ ) und nicht vom Abstand der Protonen abhängt<sup>+</sup>).

Der allgemeine Fall.  $W(r, r')$  kann explizit für eine elastische isotrope Kugel berechnet werden. Die Protonen werden dabei als

---

<sup>+</sup>) Man beachte, daß es im unendlichen, elastisch isotropen Material ( $U_R \sim 1/V \rightarrow 0$ ) keine WW zwischen Dilatationszentren gibt. Bei endlichen Materialien rührt die WW zwischen Dilatationszentren  $P_{ij} = P\delta_{ij}$  von den Oberflächen-Bildkräften her.

Dilatationszentren  $P_{ij} = P\delta_{ij}$  aufgefaßt<sup>+</sup>).  $W(r, r')$  läßt sich als eine Summe von "Eigenmoden" schreiben

$$W(r, r') = \sum_{\lambda} W_{\lambda} g_{\lambda}(r) g_{\lambda}^+(r') \quad (51)$$

Damit ergibt sich

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda} W_{\lambda} |\rho_{\lambda}|^2 \quad (52)$$

mit 
$$\rho_{\lambda} = \int \rho(r) g_{\lambda}(r) dV \quad (53)$$

Eine schematische Diskussion obiger Moden zeigt (/151/), daß es makroskopische Moden gibt (Anzahl  $\sim V^{2/3}$ ), die von den Randbedingungen abhängig sind. Daneben gibt es Volumen-Moden ( $\sim V$ ) die unabhängig von den Randbedingungen sind, und im isotropen Kontinuum entartet sind zu

$$\lambda \sim e^{iq_{\lambda} \cdot r}$$

Die makroskopischen Moden liefern eine anziehende WW mit makroskopischer Reichweite; bei den Volumen-Moden ist die WW auf die unmittelbare Umgebung beschränkt. Man kann die makroskopischen Moden mit langsam variierenden Dichteverteilungen interpretieren, sie sind also Eigenfunktionen von  $H_{el}$

$$\rho_{\lambda}(r) \sim \left(\frac{r}{R}\right)^l Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (54)$$

$$Y_{l,m} = \text{Kugelflächenfunktionen}$$

Wendet man obige Vorstellungen auf die  $\alpha$ - $\alpha'$ -Phasentrennung im NbH System an, dann können wir schreiben

$$\rho(r) = \bar{\rho} + \delta\rho(r) \quad (55)$$

Die freie Energie enthält die elastische und die abstoßende

---

<sup>+</sup>) wie gut diese Annahme ist, zeigt z.B. /5/.

(kurzreichweitige) WW der Protonen  $H_{krw}$ , sie muß bezüglich  $\rho(r)$  minimalisiert werden:

$$F(T, \bar{\rho}, \{\delta\bar{\rho}(r)\}) = \min_{\rho(r)} \left[ H_{el} + H_{krw} - TS \right] \quad (56)$$

$\bar{\rho}(r) = \bar{\rho} + \delta\bar{\rho}(r)$  sei die Dichteverteilung, die obige Gleichung minimalisiert. Aus den längeren Rechnungen ergeben sich folgende qualitative Ergebnisse

- Anders als im klassischen Fall gas-flüssig (wo nur kurzreichweitige WW auftritt) kann man bei der langreichweitigen WW sowohl scharfe Phasentrennung (Sprünge in den  $\bar{\rho}(r)$ -Kurven) haben, also Inkohärenz, als auch sich langsam verändernde Dichten, den kohärenten Fall.
- Größere Dichteschwankungen sind im Rahmen der Kohärenz mit großen Kohärenzspannungen verbunden, also energetisch ungünstig. Es sind also nur makroskopische Variationen von  $\bar{\rho}$  erlaubt.
- Der kohärente Zustand ist metastabil, kann aber lange bestehen bleiben, wenn die Kohärenzspannungen klein bleiben.

Aus den obigen Argumenten folgt auch eine Formabhängigkeit des Phasendiagrammes. Es habe die Probe z.B. die Form eines dünnen Drahtes ( $d \ll \text{Länge } L$ ), wobei sich der Wasserstoff auf der linken Seite konzentriert und die rechte Seite verarmt. Das Übergangsgebiet mit seinen Kohärenzspannungen trägt sehr wenig zur freien Energie bei<sup>+</sup>). Im wesentlichen hat man 2 homogene Phasen im Gleichgewicht; ganz wie im Fall der "kurzreichweitigen" Flüssigkeit. - Das Gegenstück ist der Fall der Kugel oder des kurzen Zylinders, wo die inneren Kohärenzspannungen eine entscheidende Rolle spielen.

Da die Rechnungen von Wagner und Horner /149, 150/ qualitativ die Form des  $\alpha$ - $\alpha'$ -Phasendiagrammes wiedergeben, konnte geschlossen werden, daß die indirekte elastische Wechselwirkung der wesent-

---

<sup>+</sup>) Der Beitrag des Übergangsgebietes ist  $\sim d^3$  also sehr klein gegen  $d^2 \cdot L$ .

liche Grund für die  $\alpha$ - $\alpha'$ -Phasentrennung ist. Es kann erwartet werden, daß diese Wechselwirkung auch wesentlich an anderen Phasenübergängen beteiligt ist.

Die  $\alpha$ - $\alpha'$ -Morphologie, die sich in einer NbH-Probe beim Abkühlen bildet, ist natürlich von entscheidender Bedeutung für die Morphologie der  $\beta$ -Phase, da sich die  $\beta$ -Phase aus den wasserstoffreichen Gebieten (der  $\alpha'$ -Phase) bildet.

## 5.2. Morphologien im NbH-System

Die theoretischen Ergebnisse in Abschnitt 5.1. werden durch eine Vielzahl physikalischer Messungen im  $\alpha$ - $\alpha'$ -Phasengebiet ergänzt. Eine Zusammenfassung findet man in /2-5/. Was die morphologischen Fragen anbetrifft, so gibt es nur eine neuere optische Untersuchung /12/ im  $\alpha$ , $\alpha'$ -Gebiet. In dieser Arbeit konnte direkt das Auftreten der inkohärenten  $\alpha'$ -Gebiete beobachtet werden. Folgende wichtige Ergebnisse wurden erhalten:

- die  $\alpha$ - $\alpha'$ -Phasentrennung geschieht auf makroskopischer Skala ( $\sim 1$  mm Abstände), typische Aufnahmen zeigt Abb. 44.
- die Ausscheidung der  $\alpha'$ -Phase erfolgt auf (100)Ebenen.

Den ersten Punkt kann man schon als Vorläufer der makroskopischen Moden sehen. Die (100)-Habitus Ebenen werden durch die "Weichheit" der (100)-Ebenen erklärt<sup>+</sup>).

Die Domänenstruktur der  $\beta$ -Phase. Da die  $\beta$ -Phase eine orthorhombische Struktur hat (Abb. 8b), wird eine Aufspaltung des Kristalls in Domänen erwartet. Innerhalb einer Domäne hat man immer dieselben Strukturen. Die Zahl  $n$  der verschiedenen Domänenarten (Varianten) erhält man z.B. nach Amelinckx /153/ zu

---

<sup>+</sup>) Plattenförmige Ausscheidungen erfolgen im kubischen System meist auf (100) oder (111) Ebenen /152/.

$$n = p/q \quad (57)$$

Dabei hat die ungeordnete Struktur die Punkt-Gruppe  $G(g_1, g_2, \dots, g_p)$  der Ordnung  $p \cdot q$  bezieht sich auf die Ordnung der Punkt-Gruppe der geordneten Struktur. Für den Übergang  $\alpha \rightarrow \beta$  (kubisch orthorhombisch) erhält man  $n = 6$ , erwartet also 6 verschiedene Varianten. Diese sind schematisch in Abb. 45 wiedergegeben. Die zweidimensionale Domänenstruktur zeigt Abb. 46. Man sieht, daß man entweder die niederenergetischen kohärenten Domänengrenzen wie  $\overline{OA}$  und  $\overline{OB}$  erhält, oder die etwas ungünstigeren Grenzen  $\overline{OC}$ , die Versetzungen enthalten müssen, also inkohärent sind /28/.

Einer der wesentlichen Punkte der vorliegenden Arbeit war, daß es gelang, die Domänen mit Polarisations-Kontrast sichtbar zu machen /27,28,29/. Die wichtigsten Voraussetzungen hierfür waren /37/

- die durch das Schleifen und Diamantpolieren entstandene Verformungsschicht muß quantitativ durch Vibrationspolieren abgetragen werden.
- der zu untersuchende Kristall darf keine zu hohe Versetzungsdichte haben.

Ein typisches Beispiel der Domänenstruktur der  $\beta$ -Phase zeigt Abb. 47. Hier wurde dieselbe Stelle unter 3 verschiedenen Stellungen des Analysators photographiert, um die gesamte Domänenstruktur (Domänen 1 bis 6) sichtbar zu machen. Die Domänen sind üblicherweise dünne Platten (1 - 10  $\mu m$  Dicke) und haben Längen von einigen Hundert  $\mu m$ . Die Habitusebenen der Domänenplatten sind meist niedrig indizierte Ebenen wie  $\{100\}$  -  $\{110\}$  -  $\{111\}$   $\{112\}$  etc. Die Domänen treten meist in Paaren auf, wobei sich die Einzelverzerrungen weitgehend kompensieren. Bevorzugt werden kohärente Grenzflächen auf  $\{100\}$ -Ebenen.

Genau so gut lassen sich Domänengrenzen im Elektronenmikroskop sichtbar machen. Abb. 48 zeigt solche Grenzen in einer NbH-Legierung /58/. Man kann hier die inkohärente Grenzen an dem Auftreten von Versetzungen erkennen. Die in der  $\beta$ -Phase vorliegenden



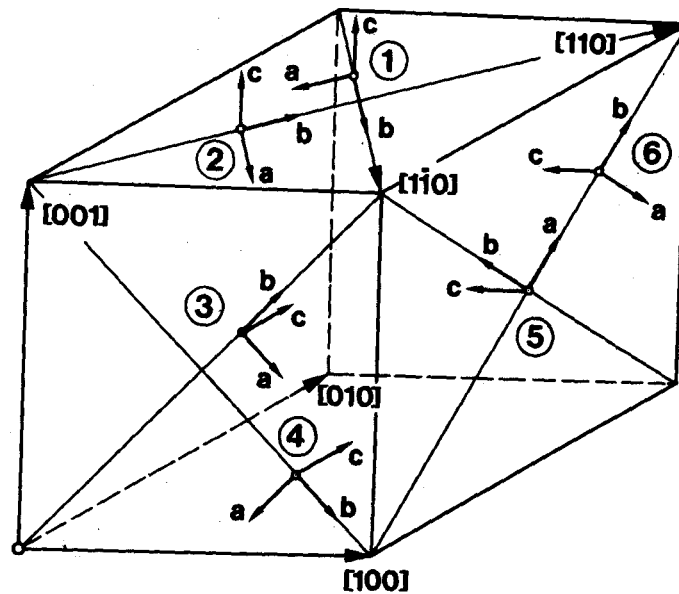


Abb. 45: Die 6 möglichen Varianten für die Lage der orthorhombischen Elementarzelle mit den Basisvektoren  $a, b, c$  in der k.r.z. Zelle.

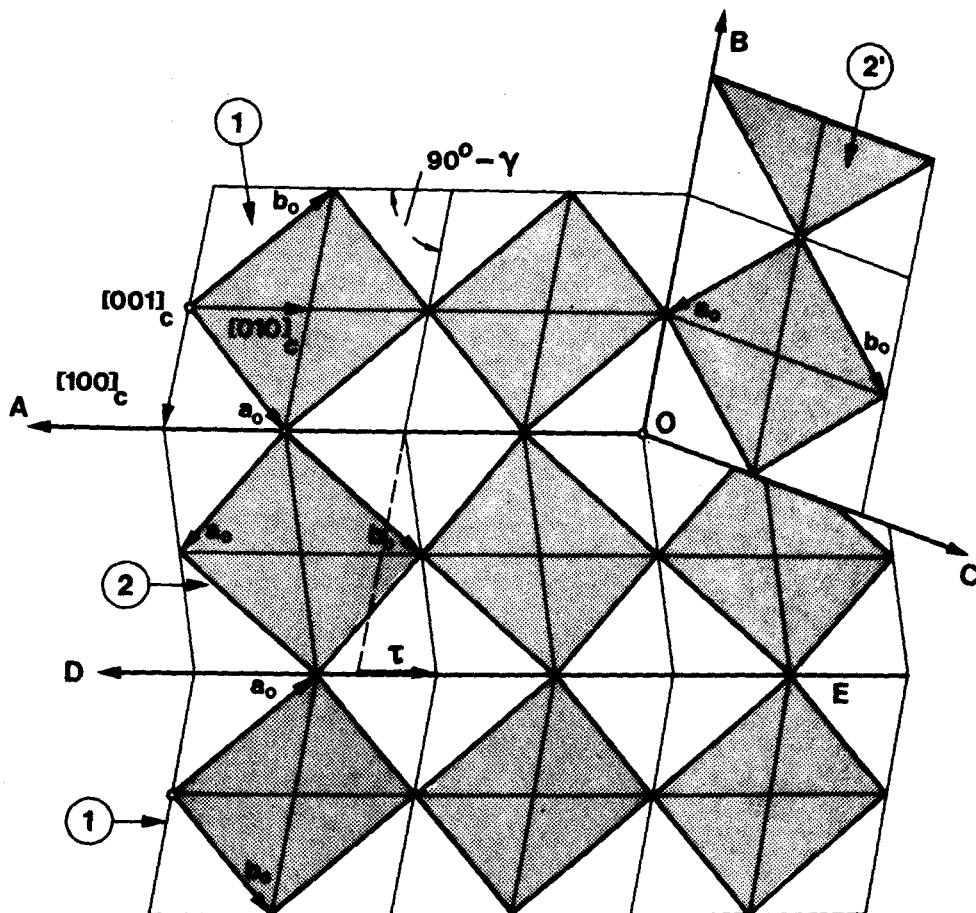


Abb. 46: Modell der 2-dimensionalen Domänenstruktur /28/ von  $\beta$ -NbH Legierungen.  
 $\overline{OA}$ ,  $\overline{OB}$ : kohärente Zwillingsgrenzen  
 $\overline{OC}$ : inkohärente Grenzen

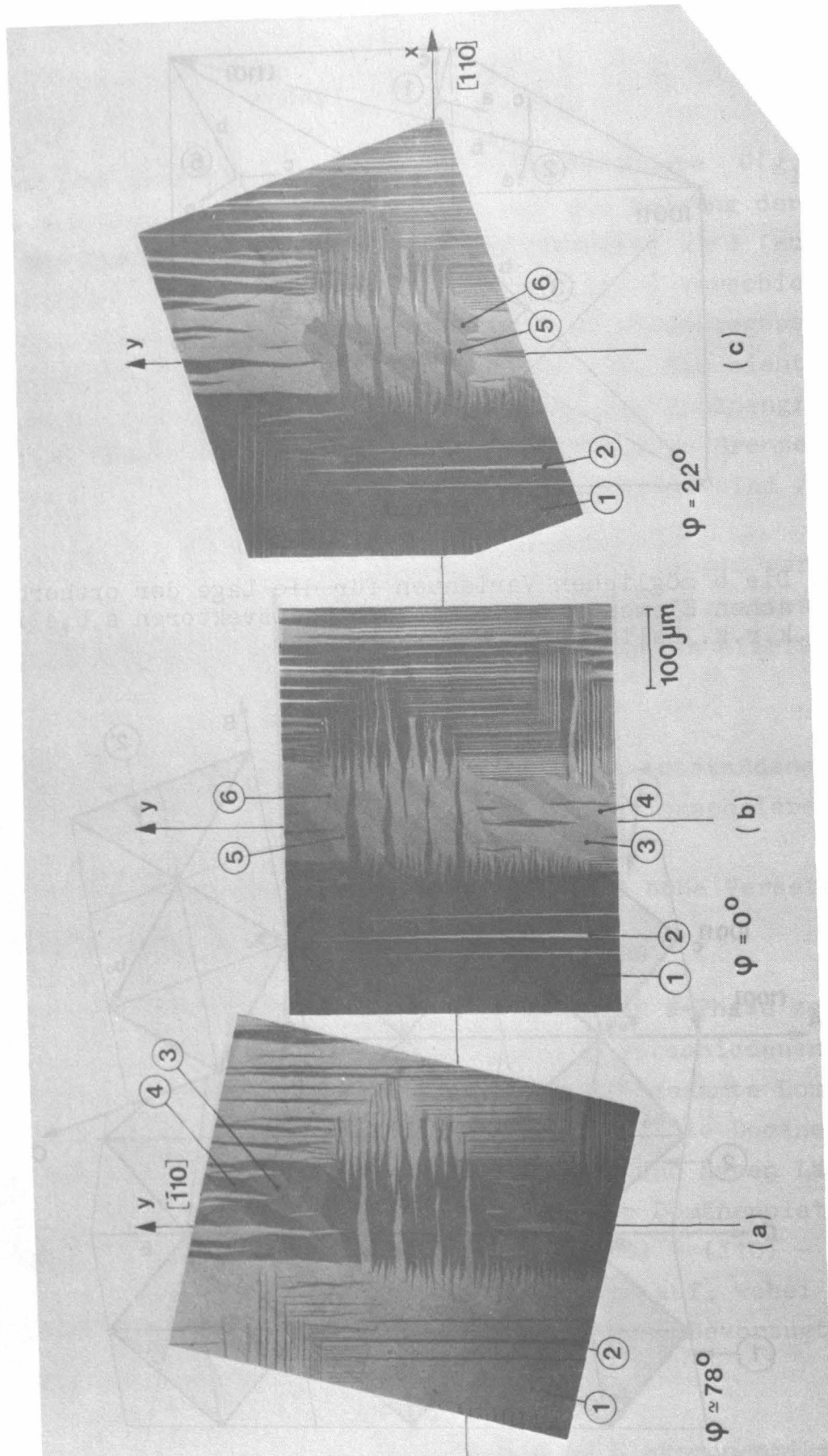
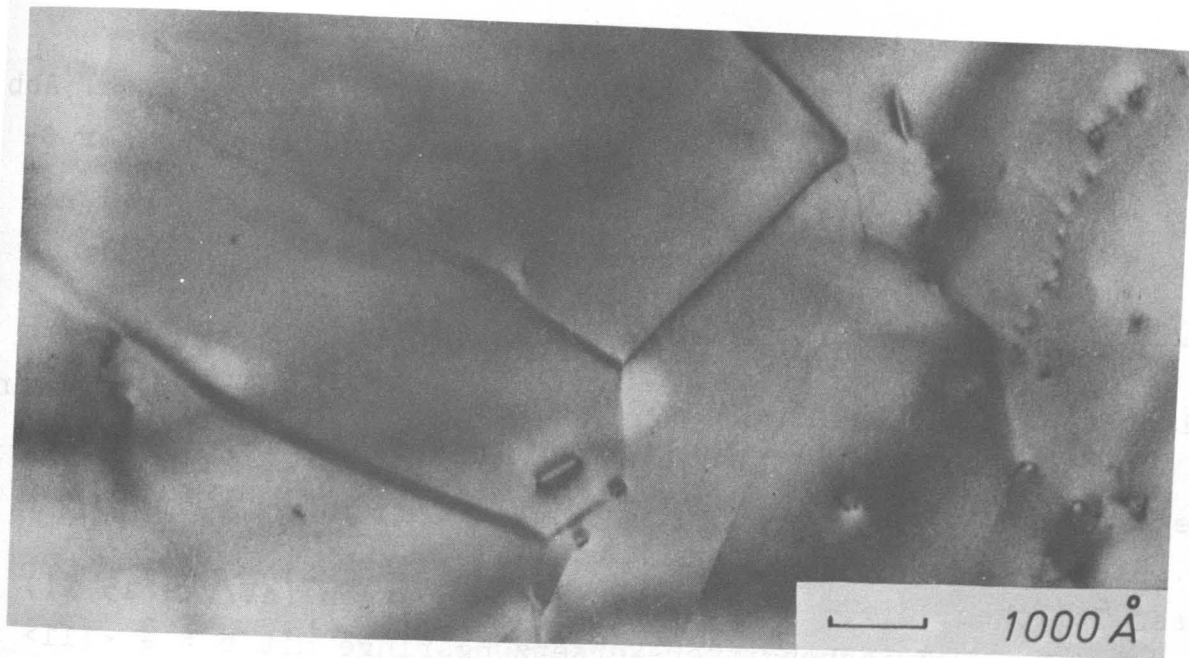
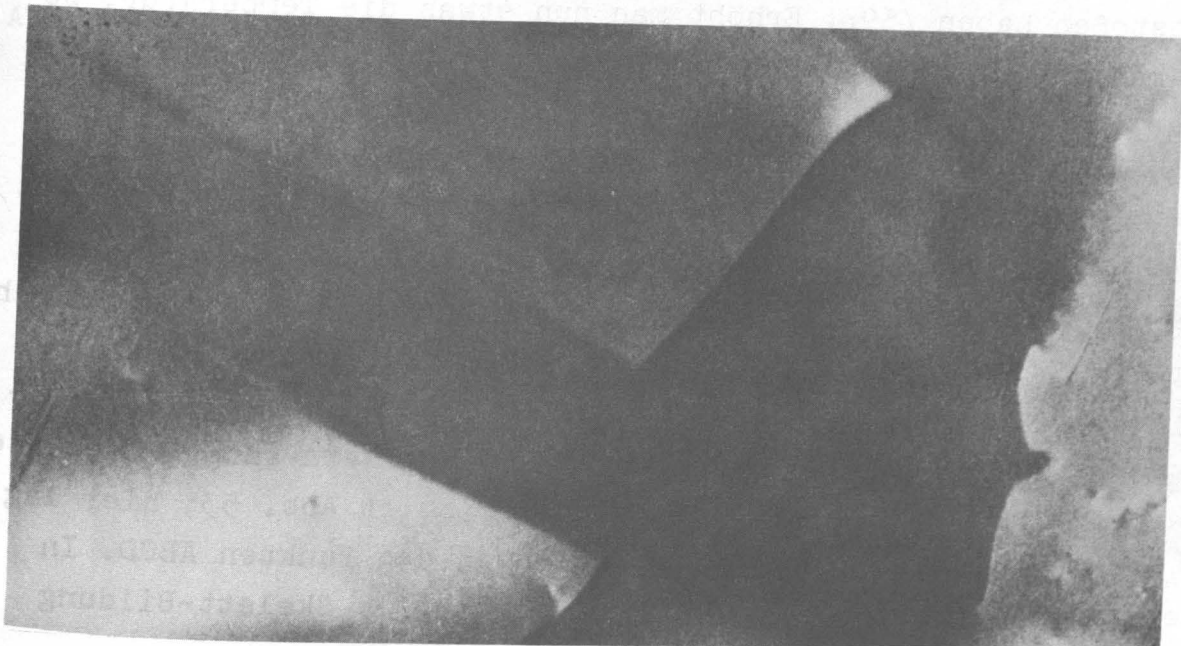


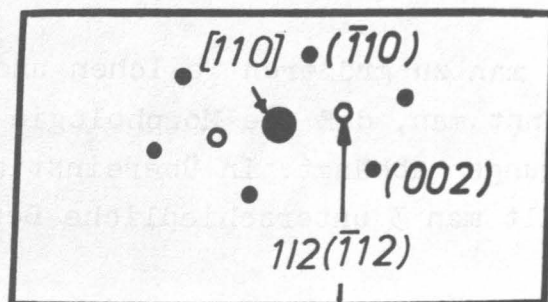
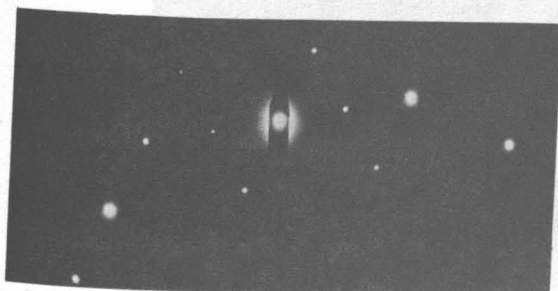
Abb. 47: Die Domänenstruktur einer 80 % NbH-Legierung. In a,b,c wurde dieselbe Stelle unter verschiedenen Kontrastbedingungen im P.K. photographiert. Dadurch werden aufeinanderfolgend die Domänen 1, 2, dann 3, 4 und 5 und 6 sichtbar.  $\varphi$  = Drehwinkel des Analysators.



a)



b)



c)

Abb. 48: TEM-Bild von Domänengrenzen in einer 70 % NbH-Legierung.  
a) Hellfeld. b) Dunkelfeld im Lichte eines Wasserstoff-  
Überstruktur-Reflexes. Die entsprechenden Domänen sind  
hell. c) Beugungsdiagramm.

Gitterfehler können auch mit TEM-Methoden dargestellt werden. Abb. 49 zeigt Antiphasengrenzen, und Abb. 50 Mikrozwillinge in der  $\beta$ -Phase /9/.

#### Die Ausscheidungsmorphologie der $\beta$ -Phase:

Kühlt man NbH-Legierungen kleiner Konzentrationen im TEM ab, kann man schrittweise das Auftreten kleiner kohärenter und dann inkohärenter  $\beta$ -Phasen-Partikel beobachten. Der Endzustand wird in Abb. 51 gezeigt. Die vielen kleinen schwarzen Gebiete sind  $\beta$ -Phasen Teilchen, die - um die Kohärenzspannungen ( $\Delta V/V \approx 15\%$ !) auszugleichen - Zwischengitter-Versetzungsringe mit  $b = \frac{a}{2} \langle 111 \rangle$  ausgestoßen haben /59/. Erhöht man nun etwas die Temperatur, so kann man die Hydridteilchen teilweise auflösen; die  $\alpha$ - $\beta$  Phasengrenze wandert in das Teilchen hinein. Ein zur Hälfte aufgelöstes Teilchen zeigt Abb. 52. Interessant ist, daß derjenige Teil der Probe, der durch die  $\alpha$ - $\beta$  Phasengrenze überstrichen worden war, eine hohe Versetzungsdichte aufweist, d.h. stark plastisch verformt worden ist. Dies gilt ganz allgemein für thermisch aufgelöste  $\beta$ -Phasengebiete: immer bleibt dort eine Zone hoher Versetzungsdichte mit Zellwänden zurück, wo die ursprüngliche  $\beta$ -Phasenplatte war /9,10/. Diese Zonen wurden "Versetzungs-Skelette" genannt. Ein kleines Versetzungs-Skelett zeigt Abb. 53; hier lag das Hydrid-Teilchen ursprünglich zwischen den Punkten ABCD. In einer anderen Arbeit /154,155/ wurde ebenfalls Skelett-Bildung und  $\beta$ -Phasen Morphologie untersucht.

Geht man zu größeren Teilchen und höheren Konzentrationen über, erkennt man, daß die Morphologie sehr von den Abkühlungsbedingungen abhängt. In Übereinstimmung mit Birnbaum et al. /156/ erhält man 3 unterschiedliche Bereiche:

- bei sehr hohen Abkühlungsgeschwindigkeiten ( $\sim 10^0 \text{ min}^{-1}$ ) bilden sich dendritische Formen. Beispiele zeigt Abb. 54a, b.
- bei mittleren Kühlraten ( $1 - 3^0 \text{ min}^{-1}$ ) erhält man eine blockförmige Struktur; ein TEM-Bild in Abb. 55 veranschaulicht diesen Fall

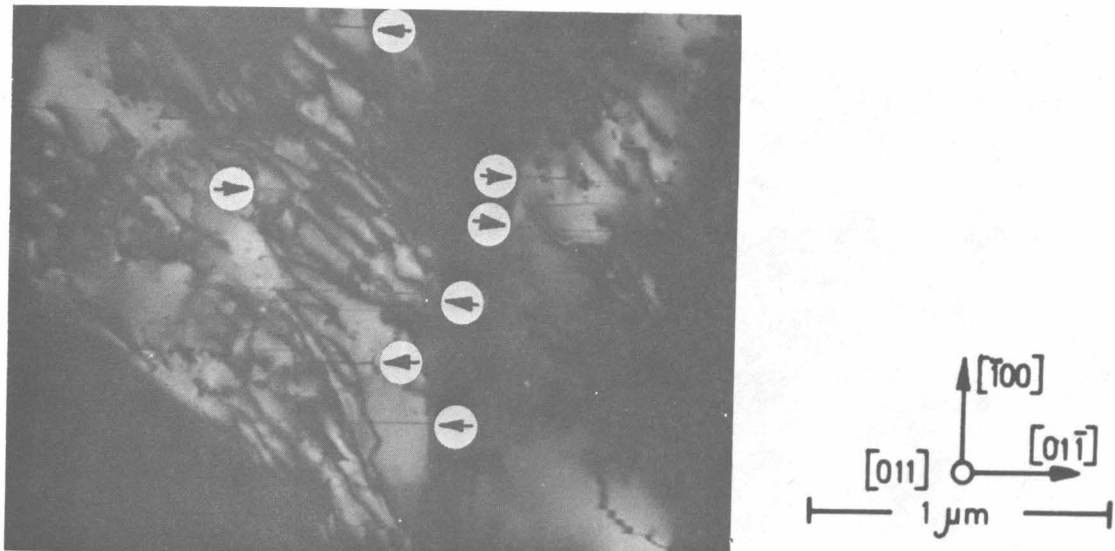


Abb. 49: TEM-Dunkelfeld von Antiphasen-Grenzen in einer 70 % NbH-Legierung /9,10/.

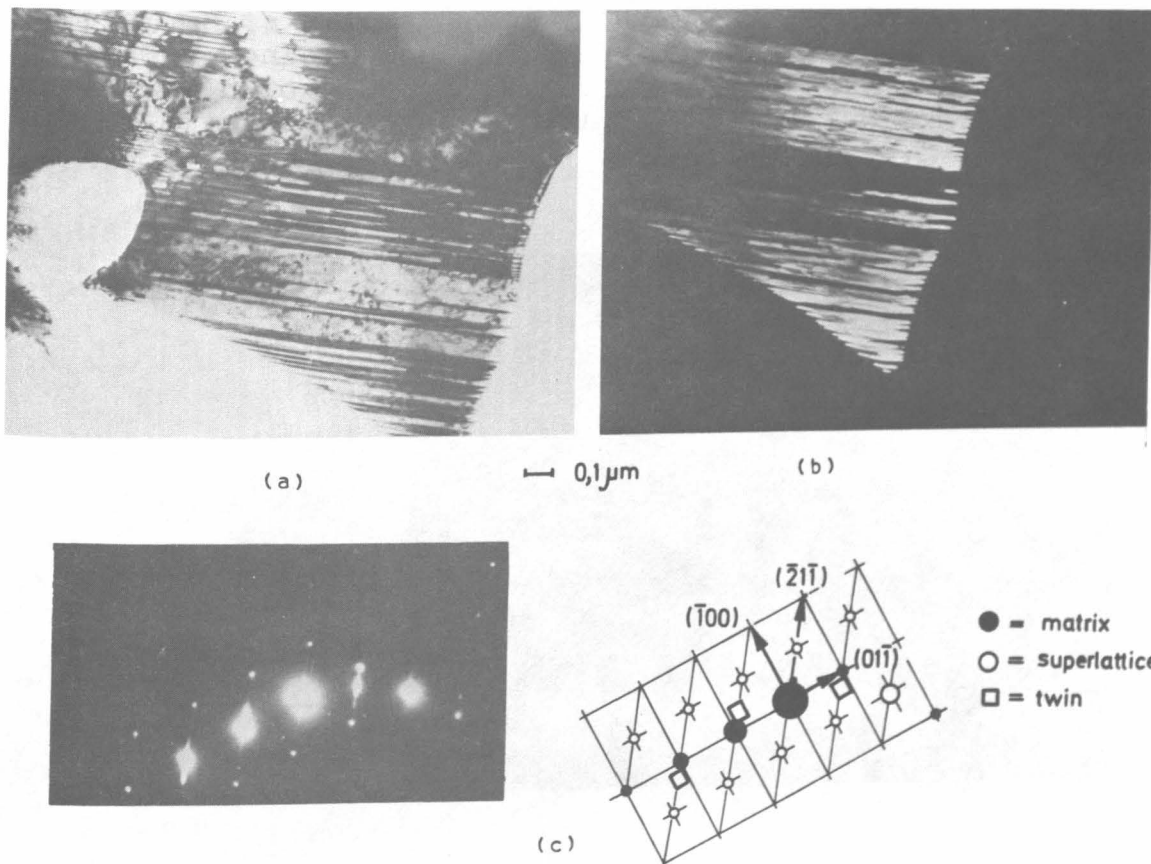


Abb. 50: Mikrozwillinge in der Phase  $\beta$ -NbH, TEM Beobachtung /9,10/.  
a) Hellfeld, b) Dunkelfeld mit Zwillings-Reflex, c) Beugungsbild.



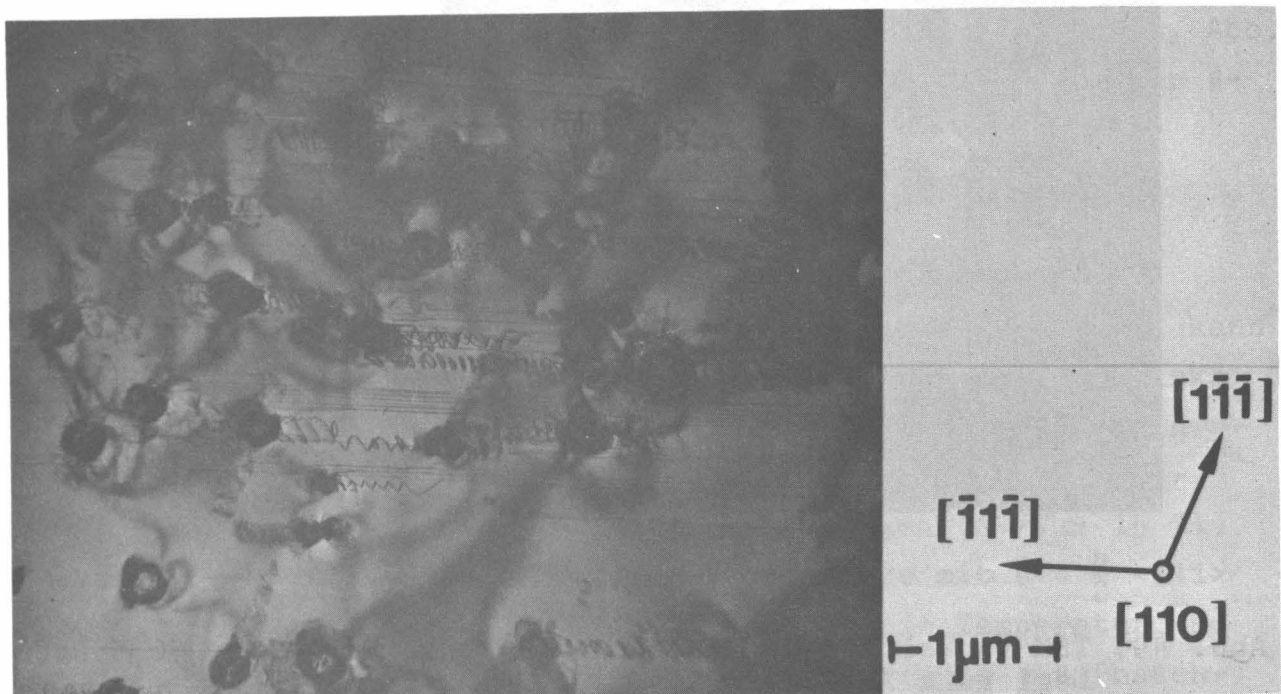


Abb. 51: TEM-Beobachtung der Ausscheidung kleiner  $\beta$ -Phasen Teilchen in der  $\alpha$ -Phase. Die Teilchen stoßen Versetzungsringe aus, um die Volumenexpansion auszugleichen.



Abb. 52: TEM-Bild eines zur Hälfte thermisch aufgelösten  $\beta$ -Phasen Teilchens. Beachte Domänengrenze in dem Teilchen, sowie die hohe Versetzungsdichte in der Umgebung.

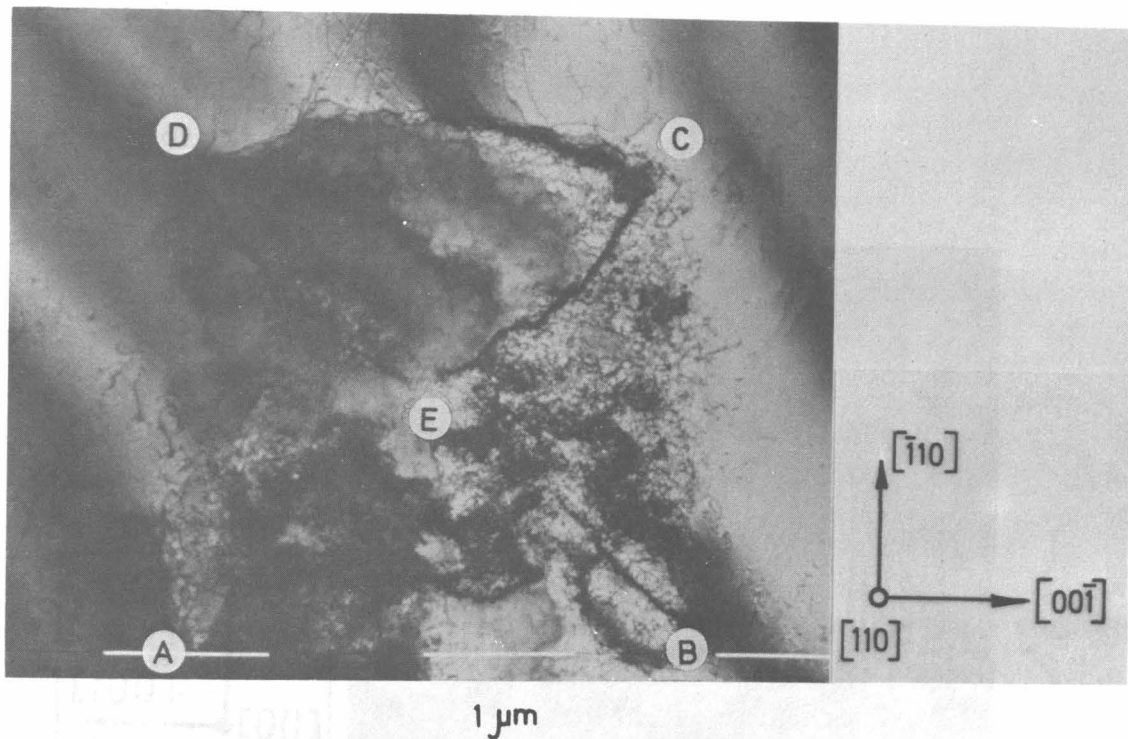


Abb. 53: STEM-Bild eines Versetzungsskeletts in einer NbH-Legierung. Das ursprüngliche Hydridteilchen befand sich im Quadrat ABCD. Beim Auflösen entstehen Zellwände AE, BE, ... sowie eine sehr hohe Versetzungsdichte.

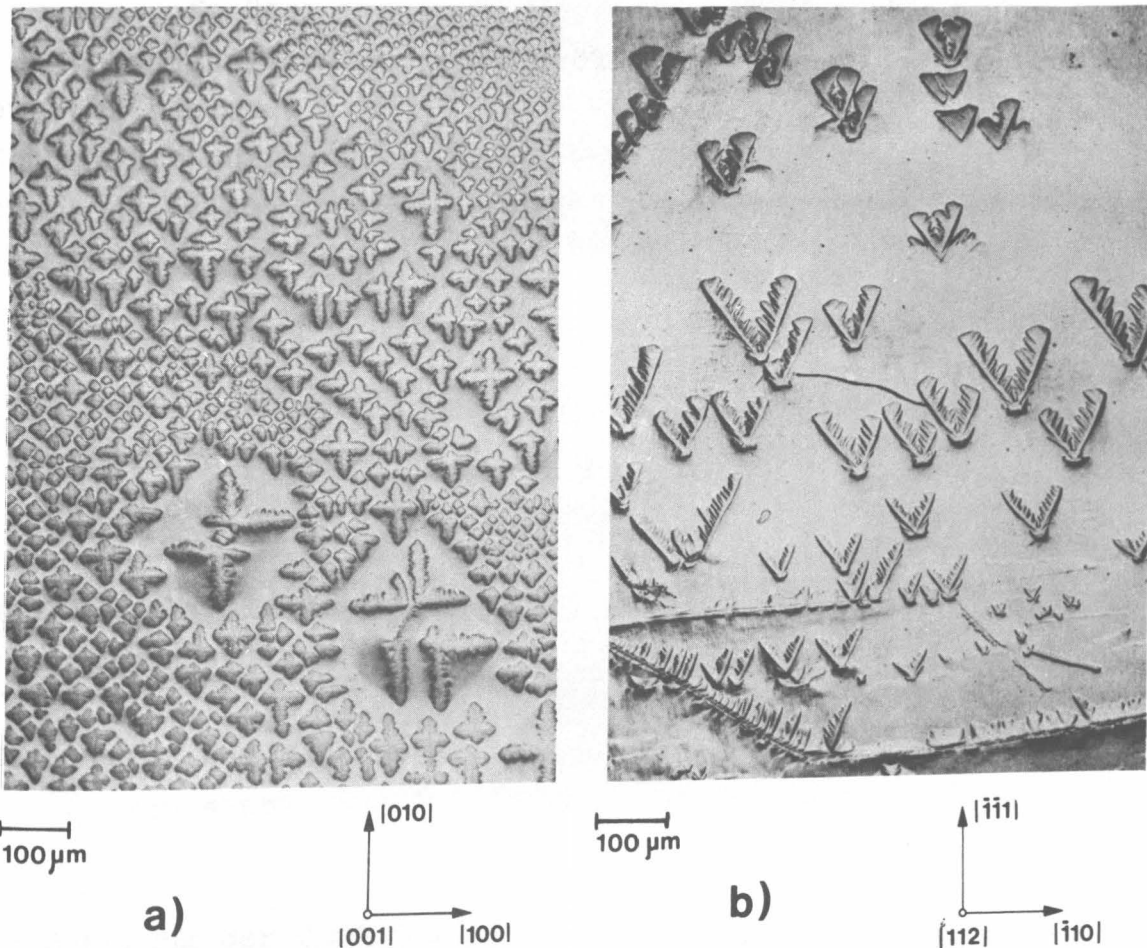


Abb. 54: Dendritische Ausscheidungsformen im NbH System. Metallographische I.K. Aufnahmen.  
a) (100)-Ebene, b) (112)-Ebene.

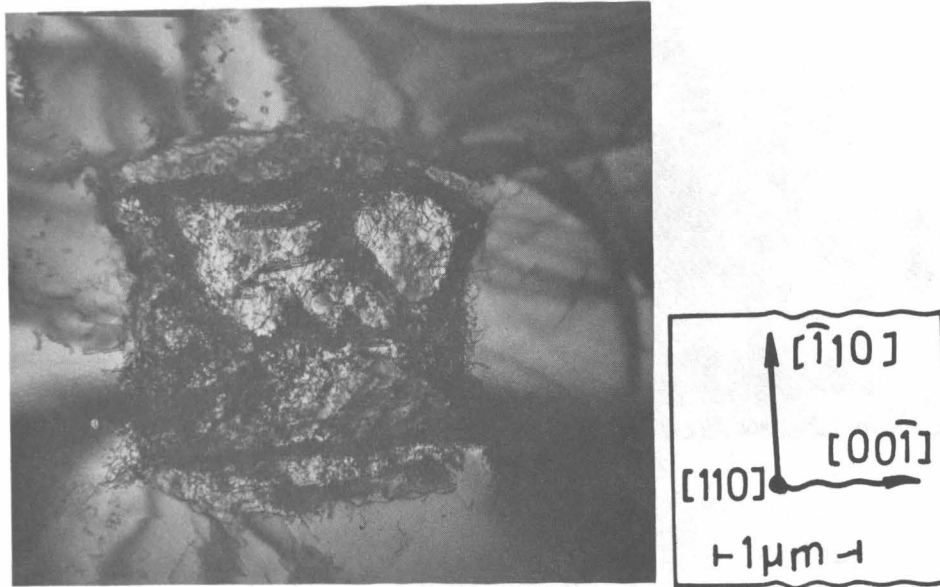


Abb. 55: TEM-Bild eines blockförmigen Hydridteilchens in Nb.



- bei geringen Kühlraten ( $\sim 1^\circ \text{ min}^{-1}$ ) erhält man die Gleichgewichtsmorphologie. Diese besteht aus Platten von  $\beta$  auf (100) Ebenen. Diese Plattenmorphologie für 3 verschiedene Konzentrationen zeigt Abb. 56.

Insgesamt ist die Morphologie der  $\beta$  und  $\delta$  Ausscheidung schematisch in Abb. 57 wiedergegeben. Die Gleichgewichtsmorphologie von Platten auf {100} ist von vielen Autoren berichtet worden, siehe z.B. auch /154-158/.

Da die  $\beta$ -Phase eine sehr brüchige Phase ist, kann man durch einfaches Spalten größere ebene Flächen der  $\beta$ -Phase herstellen. Die dabei auftretende plastische Verformung ist so gering, daß man unmittelbar auf der Spaltfläche die Domänen der  $\beta$ -Phase im P.K. beobachten kann. Ein Beispiel zeigt Abb. 58.

Untersuchungen mit dem Heiztisch, (der in Abb. 6a gezeigt wurde) ergaben Auskunft über die morphologischen Einzelheiten der  $\beta \rightarrow \alpha$  und  $\alpha \rightarrow \beta$  Übergänge /38/. Dabei konnten die Übergänge beim Aufheizen oder Kühlen entweder auf 24 x 36 mm Kleinbildfilm, oder auf Schmalfilm aufgenommen werden. Das Aufschmelzen einer 80 %-Legierung zeigt Abb. 59. Die ersten Ausscheidungen von  $\alpha'$  sind optisch isotrop und treten an den Domänengrenzen auf. Diese  $\alpha'$ -Gebiete wachsen langsam, bis nur noch vereinzelt  $\beta$ -Gebiete übrig bleiben. Besteht in der Probe ein T-Gradient, so wächst langsam die  $\alpha'$ - $\beta$  Phasengrenze durch die Probe, wie in Abb. 60 sichtbar ist. Häufig werden bei solchen Versuchen einzelne verzwillingte  $\beta$ -Teilchen beobachtet, die offensichtlich sehr stabil sind - siehe Abb. 61. Hier kann man die oben und unten auftretenden Domänen  $\beta$ -3 und  $\beta$ -4 als elastische Nebenschluß-Domänen auffassen, die die Spannungen von  $\beta$ -1 und  $\beta$ -2 noch weiter reduzieren /38/.

Ein Modell für den Mechanismus der Domänenwand-Wanderung zeigt Abb. 62<sup>+)</sup> . Man sieht, daß der Wasserstoff nur von  $z = \frac{1}{4}$  auf  $z = \frac{3}{4}$

---

<sup>+)</sup> Eine Bewegung der Domänenwände bei angelegter äußerer Spannung (oder durch thermische Spannungen) kann häufig beobachtet werden.

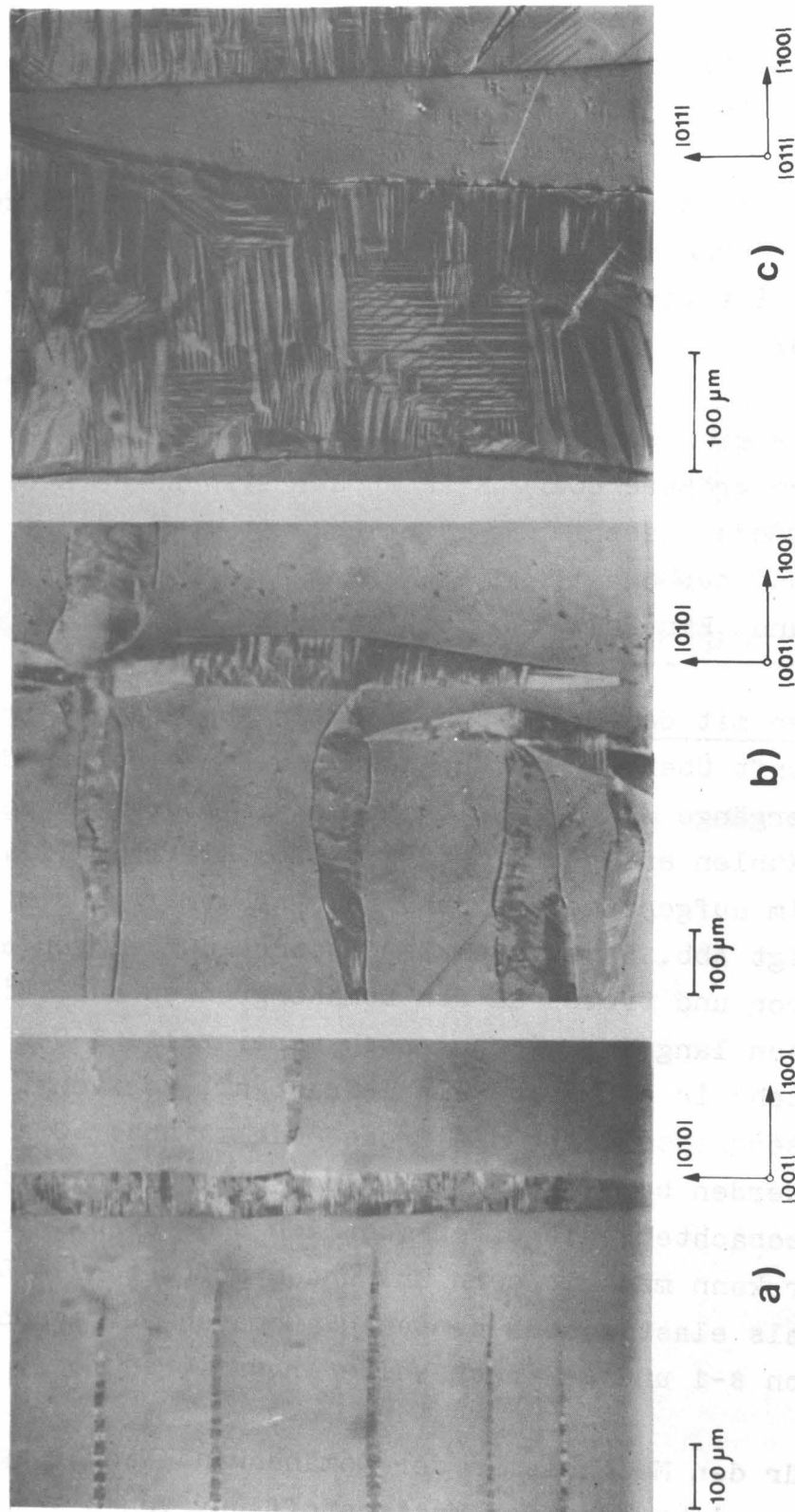


Abb. 56: Plattenmorphologie von  $\beta$ -NbH in der  $\beta$ -Phase, P.K., (100)-Habitussebenen. Die Gebiete verschiedenen Grautönung sind die Domänen von  $\beta$ .

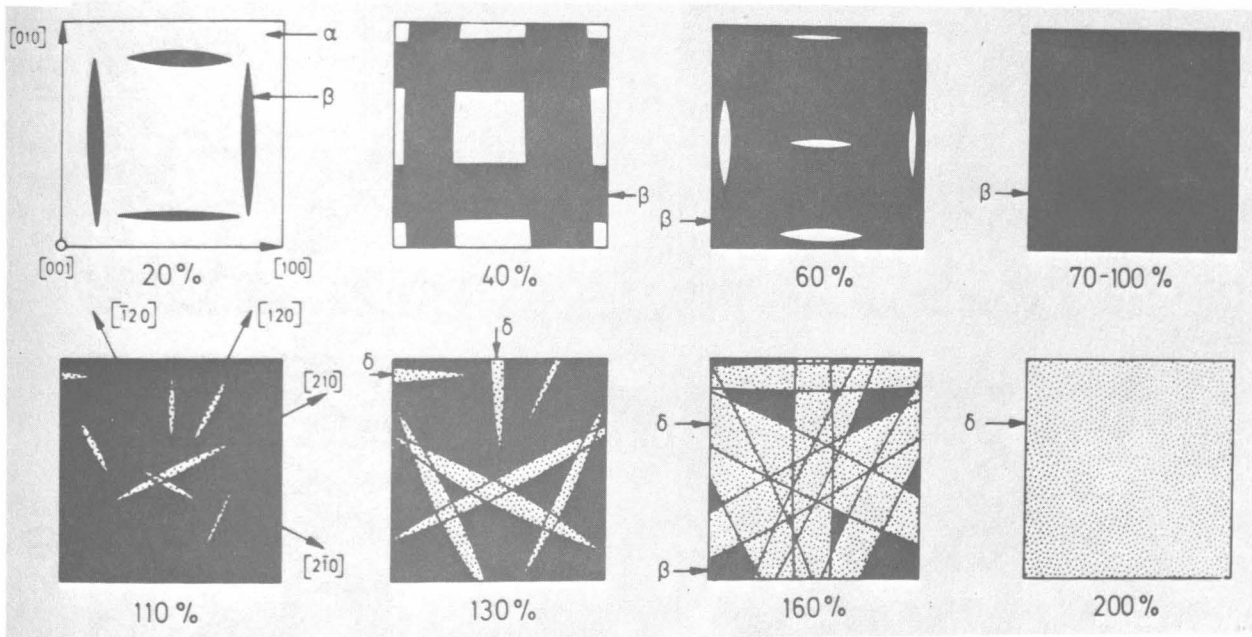


Abb. 57: Schematische Darstellung der Morphologie der Phasen  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\delta$  von 0 bis 200 % /9,10/.

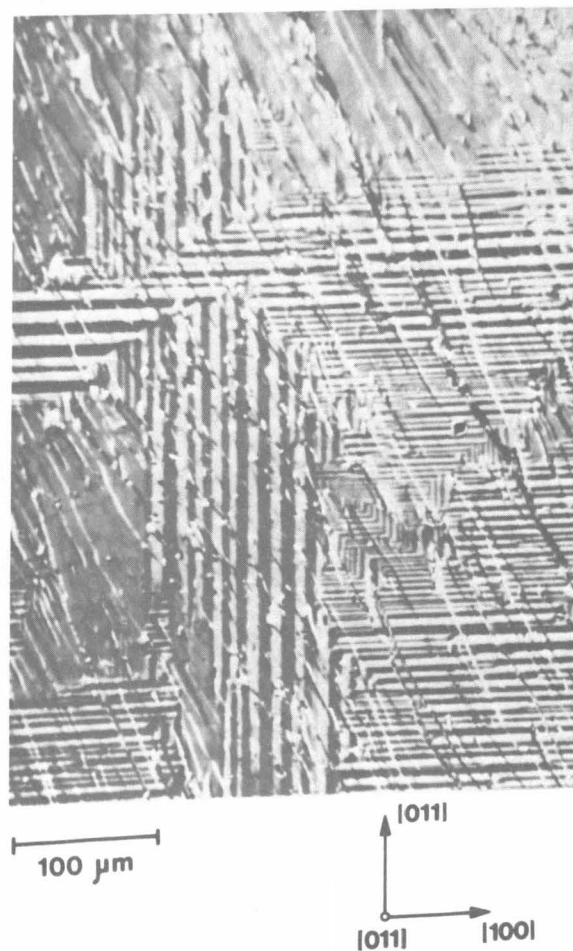


Abb. 58: Die Domänen der NbH  $\beta$ -Phase auf einer (110) Spaltfläche.  
P.K. c  $\approx$  75 %.

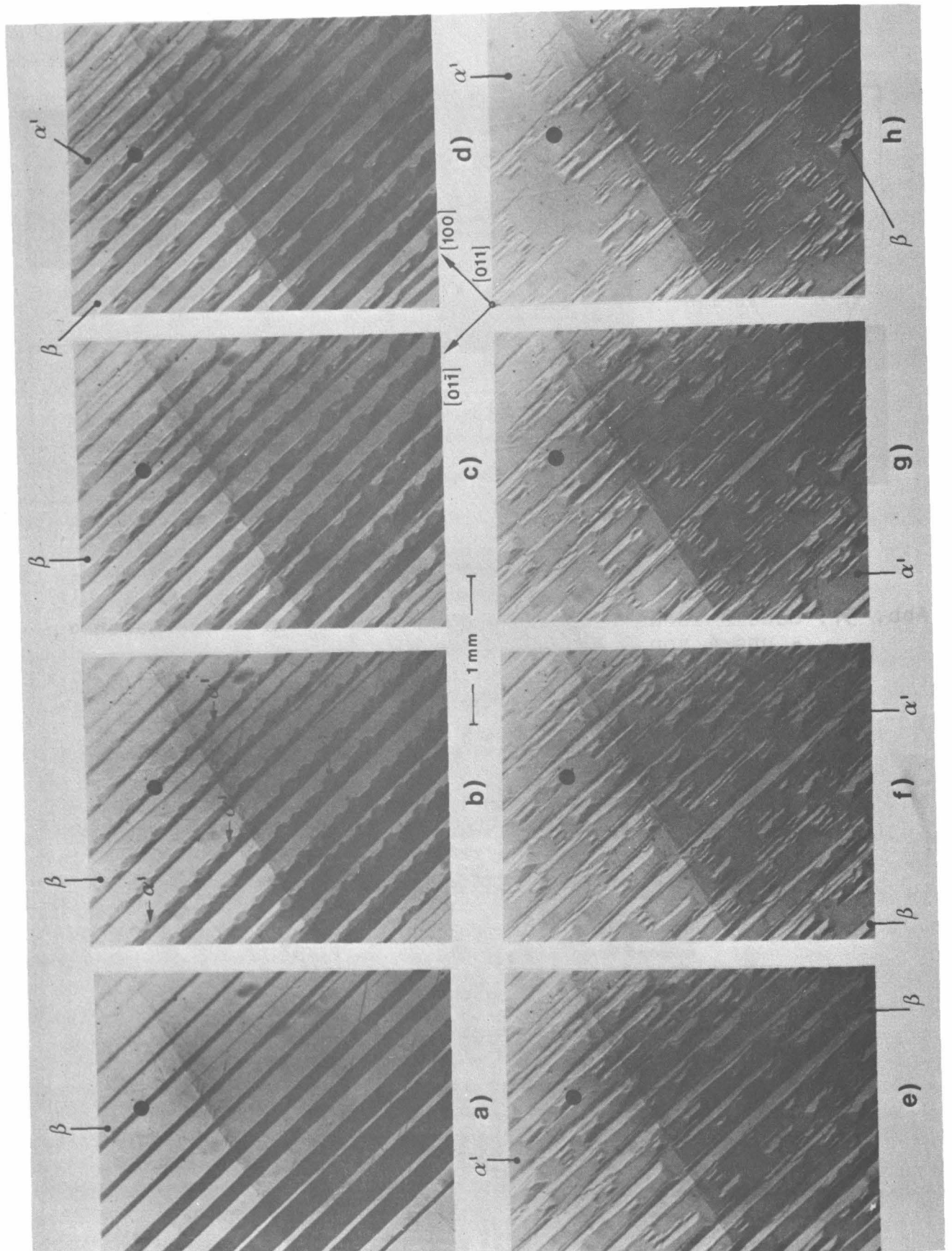


Abb. 59: Metallographische Beobachtung (P.K.) des  $\beta \rightarrow \alpha'$  Überganges im NbH System /38/. Gebiete einheitlicher Schattierung sind Domänen von  $\beta$ . Der schwarze Punkt bezeichnet identische Stellen. Die ersten  $\alpha'$ -Ausscheidungen erfolgen tropfenförmig an den Domänengrenzen (Abb. b). Bis Abb. h) wird der weitere Zerfall der  $\beta$ -Phase gezeigt.



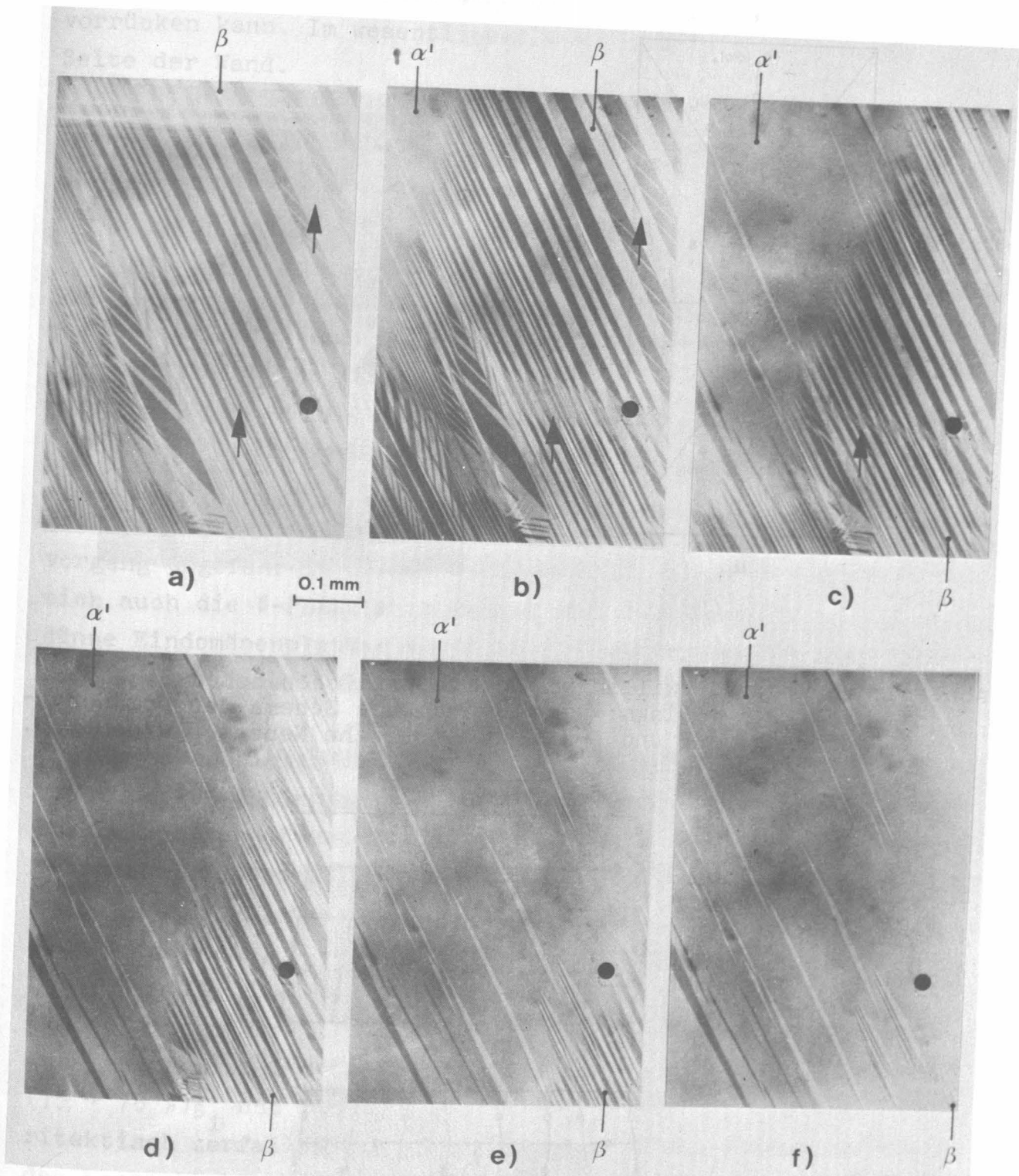


Abb. 60: Metallographische Beobachtung (P.K.) des  $\beta \rightarrow \alpha'$  Überganges im NbH-System /38/ bei Anwesenheit eines Temperaturgradienten. Die  $\alpha \rightarrow \beta$  Phasengrenze bewegt sich von b) bis f) von links oben durch die Probe.

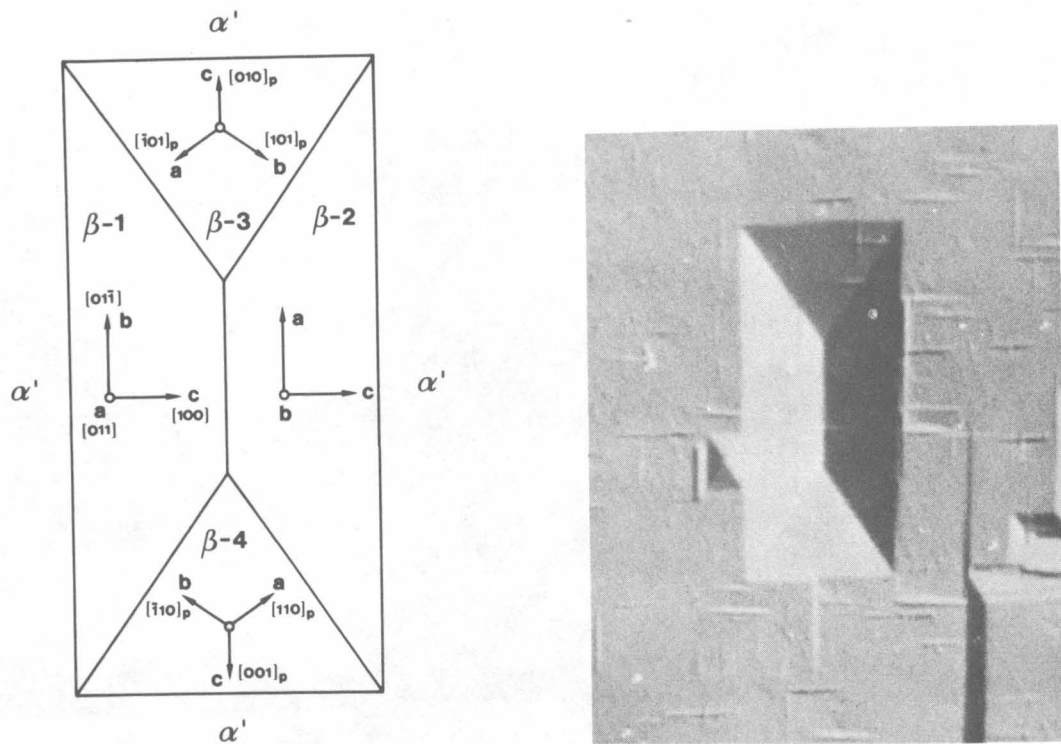


Abb. 61: rechts: Verzwillingtes  $\beta$ -Phasenteilchen hoher Stabilität, P.K.; links: wahrscheinliches Schema der Domänenanordnung.  $\beta$ -3 und  $\beta$ -4 sind elastische Nebenschlußdomänen.

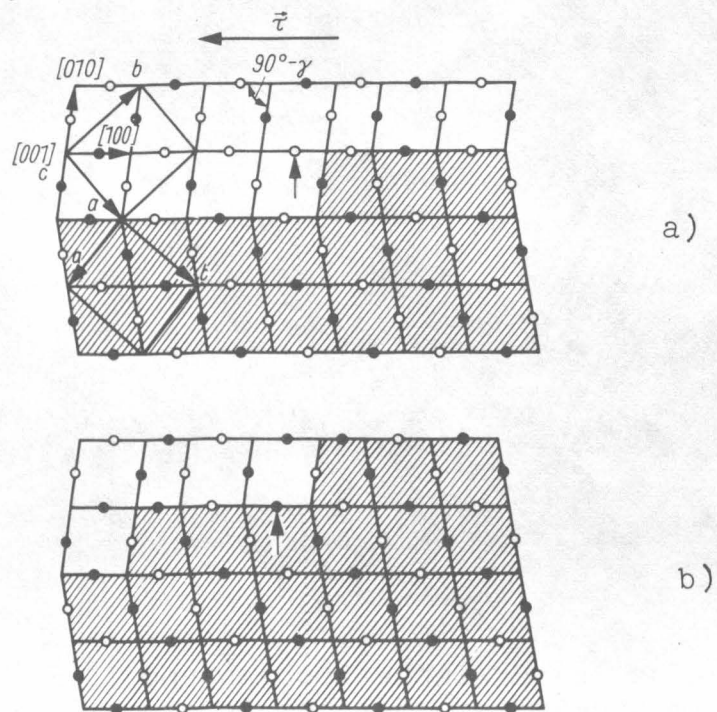


Abb. 62a, b: Modell des Mechanismus der Domänengrenzenwanderung. Durch Springen von  $z = 1/4$  in  $z = 3/4$  Positionen bewegt sich eine Stufe um einen Schritt. Wanderung erfolgt durch Bewegung von vielen Stufen.

Plätze springen muß (oder umgekehrt), damit die eine Domäne etwas vorrücken kann. Im wesentlichen wachsen also Stufen auf einer Seite der Wand.

In /38/ wurden auch Detailvorstellungen entwickelt, wie sich ein größeres  $\beta$ -Phasen-Gebiet aus der  $\alpha$ -Phase bildet. Den Gedankengang zeigt Abb. 63 a, b, c:

- am Anfang bildet sich eine dünne Platte der  $\beta$ -Phase (Abb. 63a)
- diese bildet rechts und links Zwillingsdomänen, um die Spannungen abzubauen (Abb. 63b)
- an den Spitzen (Abb. 63c) bilden sich elastische Nebenschluß-Domänen. Die ursprünglichen Platten verzwillingen sich weiter.

Es konnte experimentell verifiziert werden, daß der Erstarrungsvorgang ungefähr in diesen Teilschritten abläuft. - Analog löst sich auch die  $\beta$ -Phase beim Heizen auf; zum Schluß sind nur noch dünne Eindomänenplatten von  $\beta$  in  $\alpha$  eingebettet; die sich ihrerseits dann schnell auflösen.

Es lag nahe, diese Methode zur Bestimmung des Phasendiagramms von 70 - 100 % einzusetzen. Es konnte optisch nämlich das erste Erscheinen von  $\alpha'$  und das letzte Auftreten von  $\beta$  beim Aufheizen festgestellt werden. Das Ergebnis zeigt Abb. 64. Überraschenderweise schnürt sich der ( $\alpha' + \beta$ ) Zweiphasenbereich bei 78 - 80 % fast völlig ein; d.h. es gibt praktisch nur eine Übergangstemperatur ( $\sim 110^\circ\text{C}$ ) bei 78 - 80 %. Man könnte spekulieren, daß sich hinter diesem Verlauf eine weitere Phasenumwandlung versteckt. Gäbe es nämlich 2 verschiedene  $\beta$ -Phasen  $\beta_1$  und  $\beta_2$  im Bereich (75 - 78 %)  $\beta_1$  und (80 - 100 %)  $\beta_2$  und würde  $\beta_1$  bei  $110^\circ\text{C}$  peritektisch zerfallen (in  $\alpha$  und  $\beta_2$ ), dann könnte man sich leicht den beobachteten Verlauf in Abb. 64 vorstellen. In der Tat gibt es gewisse weitere Anhaltspunkte für die Existenz einer zweiten  $\beta$ -Phase /159/.

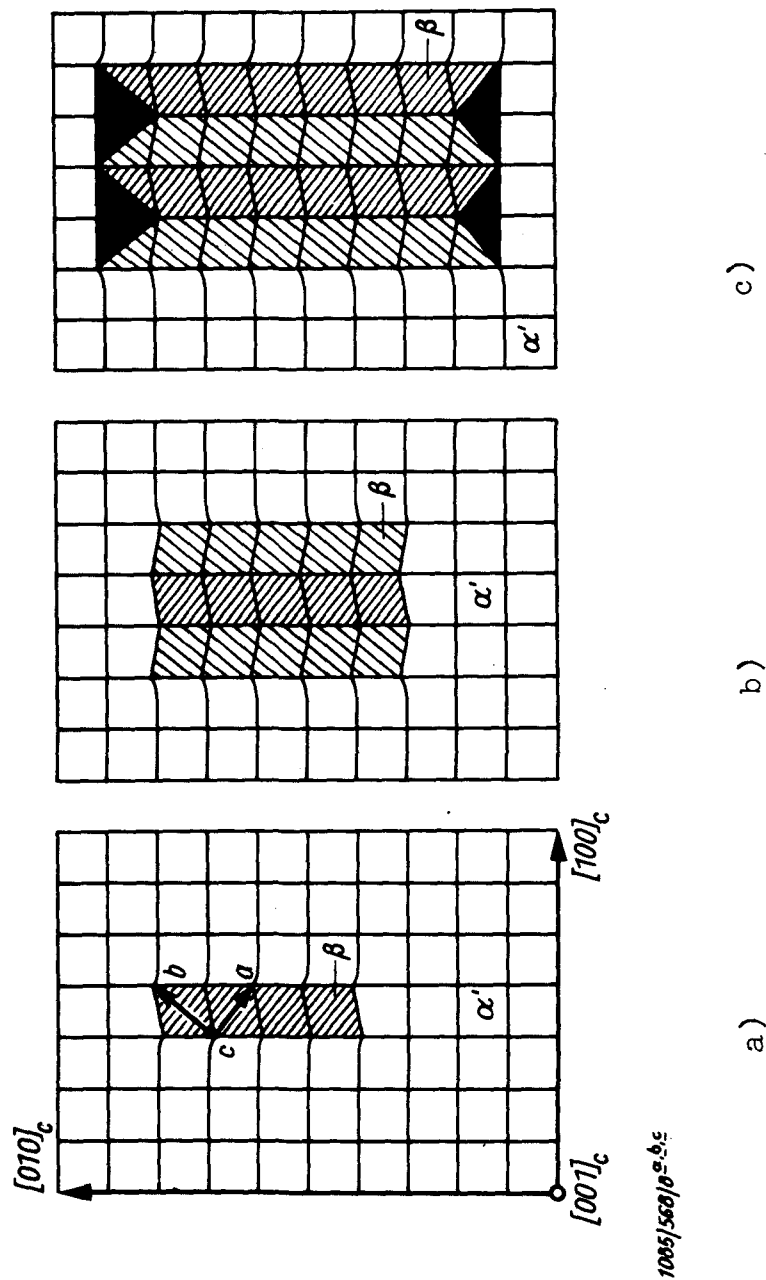


Abb. 63: Schema der Domänenbildung beim Abkühlen. Modellvorstellungen nach /38/.

- a) eine Eindomänenplatte von  $\beta$  bildet sich in  $\alpha'$
- b) diese verzwillingt sich rechts und links, um die Spannungen abzubauen.
- c) An den Enden treten elastische Nebenschluß-Domänen auf, um weitere Spannungen zu reduzieren.



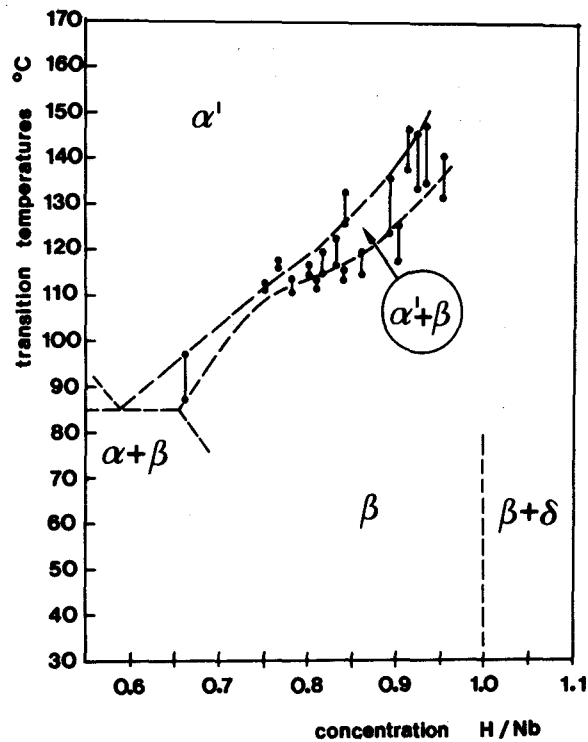


Abb. 64: Partielles NbH Phasendiagramm /38/, das metallographisch ermittelt wurde. Beachte Einschnürung des  $(\alpha' - \beta)$ -Gebietes bei 78 - 80 %.

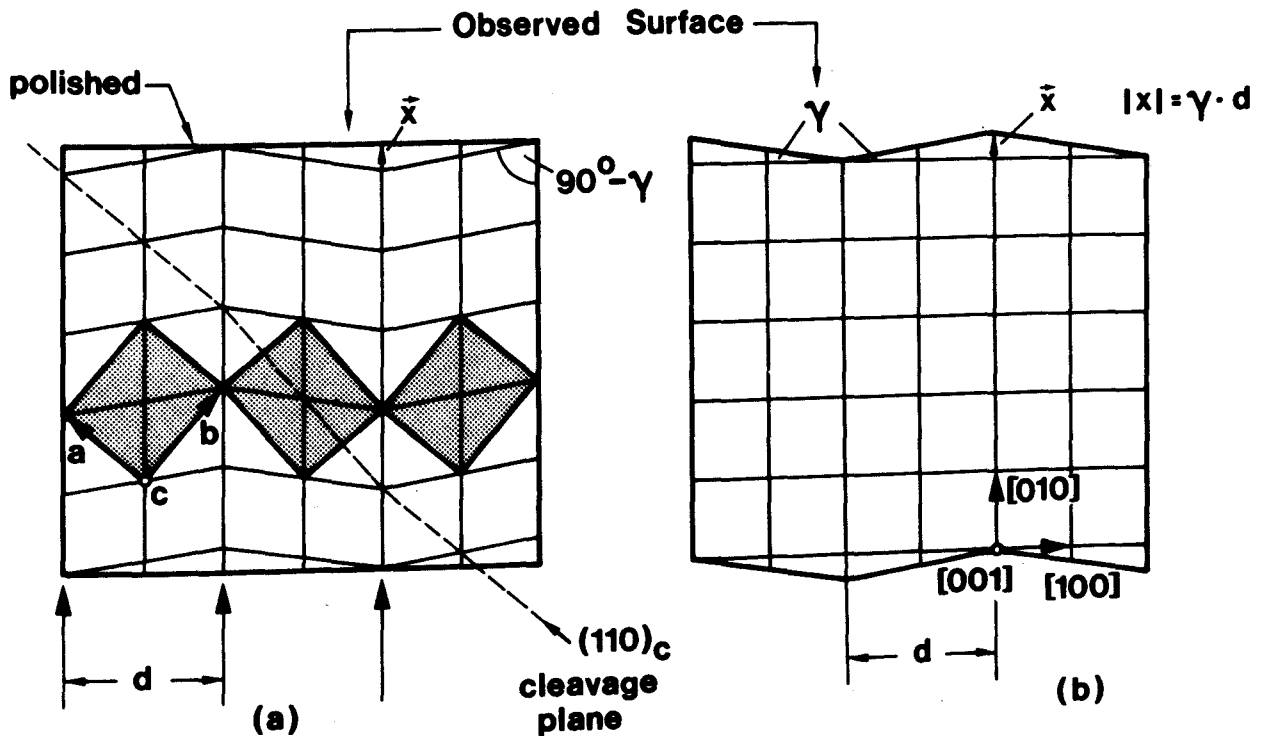


Abb. 65: Schema der Geometrien von geneigten Oberflächensegmenten.  
 a) eine geordnete Legierung mit Domänen wird planparallel anpoliert  
 b) Die Probe wandelt sich bei hohen (oder tiefen) T's in die kubische Phase um. Die anpolierte Oberfläche zeigt nun geneigte Oberflächensegmente entsprechend der ursprünglichen Domänenstruktur.

### Die Ausscheidung von $\gamma$ , $\delta$ , $\epsilon$ , $\zeta$ und $\lambda$ .

Wir betrachten am Anfang die Geometrie von  $\beta$ -Phasen-Proben, die optisch planpoliert worden sind. Eine Prinzip-Zeichnung ist in Abb. 65a zu sehen. Läßt man solche Proben sich (durch Heizen oder Kühlen) in eine kubische Phase umwandeln, dann entsteht ein Oberflächenprofil, wie es Abb. 65b zeigt. Die Oberfläche besteht nun aus sehr vielen leicht geneigten Segmenten<sup>+</sup>), die die Geometrie der ursprünglichen Domänenanordnung wiedergeben. Die Vielzahl der leicht geneigten Segmente läßt sich aber nun hervorragend mittels Nomarski-Interferenzkontrast (IK) erfassen, wobei jeder Neigung ein spezieller Grauton zukommt /36/. Es läßt sich also der Übergang geordnet  $\rightarrow$  kubisch sehr einfach mit Hilfe des IK sichtbar machen. Auf diese Weise konnte die kubische Tieftemperaturphase  $\gamma$  sichtbar gemacht werden. Abb. 66 zeigt das Wesentliche. In Bild a) liegt die reine  $\beta$ -Phase vor. In 66 b) haben die Kontraste sich schon etwas verstärkt, die Ausscheidung von  $\gamma$  hat angefangen. In Abb. 66 c) hat sich die ganze Probe in  $\gamma$  umgewandelt<sup>++</sup>). Damit wurde die Bestätigung für die Existenz der  $\beta \rightarrow \gamma$  Phasenumwandlung erhalten /28,29/, die in /40,41/ zuerst gefunden worden war.

Die Ausscheidung der  $\delta$ -Phase kann mit konventionellen Methoden beobachtet werden. Insbesondere läßt die  $\delta$ -Phase ( $= \text{NbH}_2$ ) sich leicht anätzen. Es wurde gefunden, daß  $\delta$  in Form von dünnen Platten auf {210} Ebenen vorliegt /28,29/. Einfach ist auch die Darstellung des  $(\beta+\delta)$  Zweiphasenbereiches mit IK und PK. Abb. 67 zeigt ein Beispiel. Die  $\delta$ -Gebiete sind die optisch isotropen (Abb. 67 a) Bänder, die das  $\beta$ -Gebiet durchziehen. Da  $\delta$  noch härter ist als  $\beta$  erkennt man  $\delta$  im IK als herausragende Platten (Abb. 67 b).

---

<sup>+</sup>) Der Neigungswinkel  $\gamma$  hat bei NbH-Proben die Größenordnung  $\frac{1}{2}^\circ$ .

<sup>++</sup>) Geneigte Oberflächensegmente bilden sich nicht immer bei der Umwandlung. Liegen die Verzerrungen in der betrachteten Ebene, d.h. ist keine Senkrechtkomponente vorhanden, so ist die Umwandlung im IK nicht sichtbar. Dies scheint in dem großen Gebiet links in Abb. 66 a, b, c der Fall zu sein.

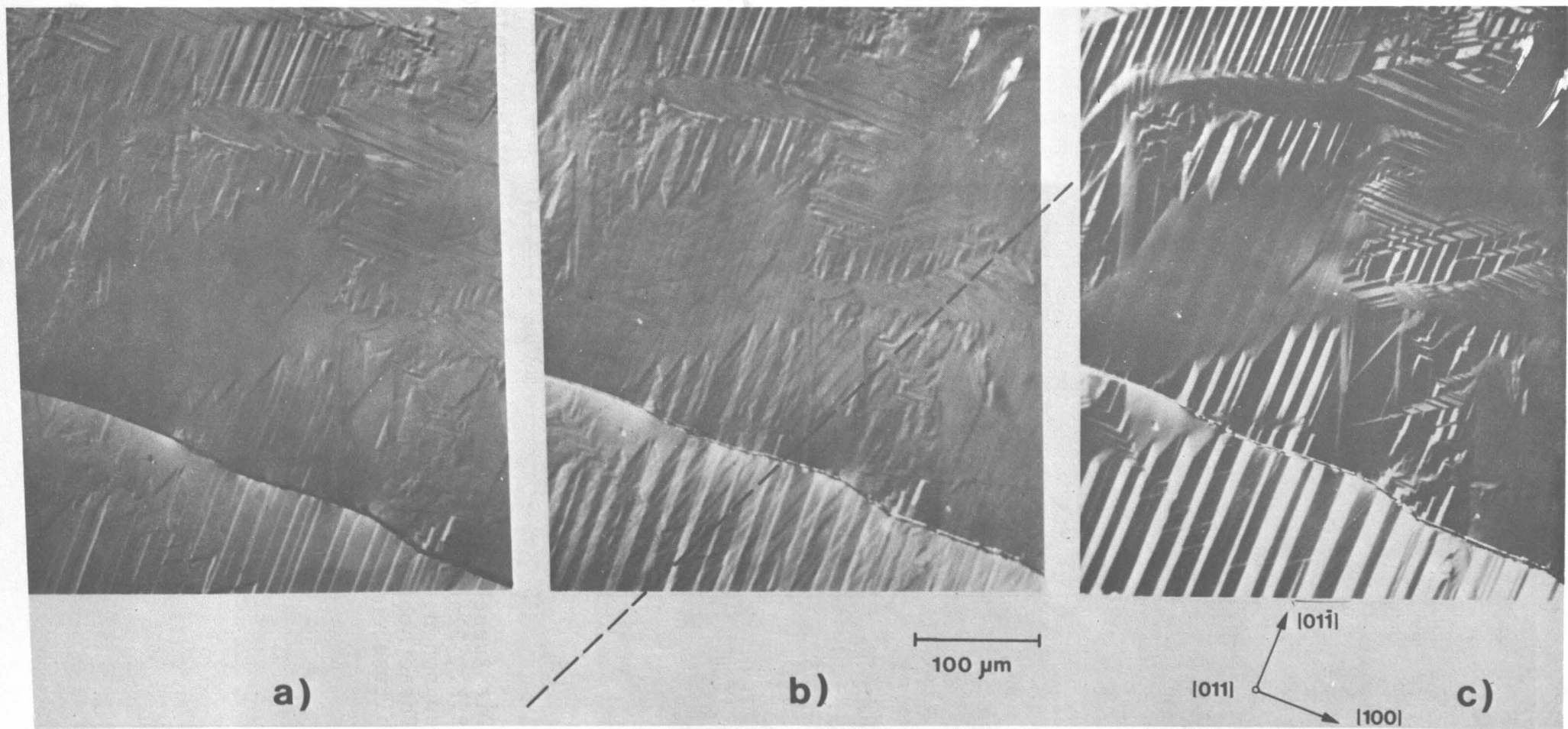
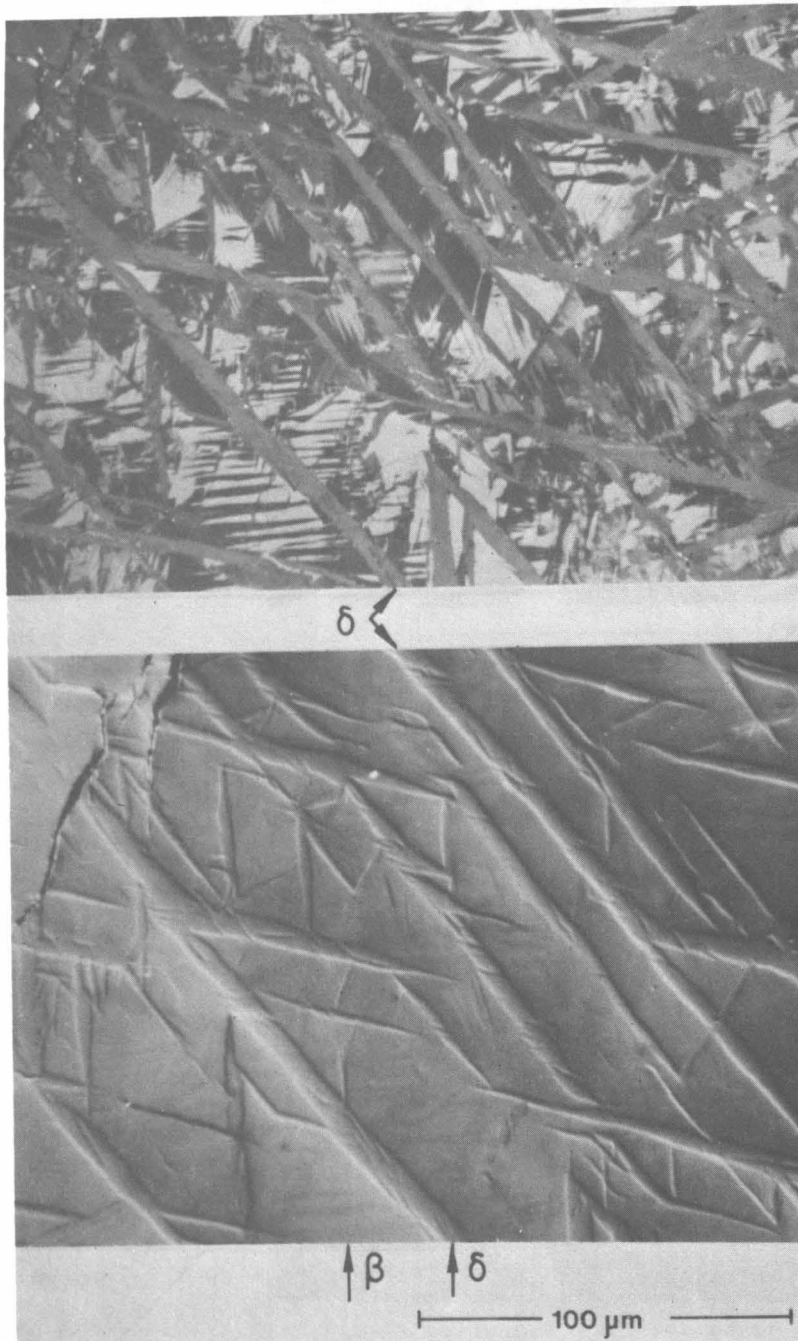
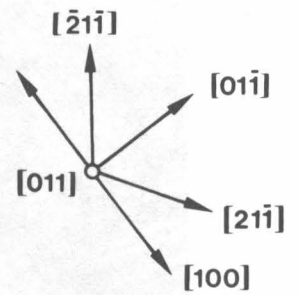


Abb. 66.: IK-Beobachtungen der  $\beta$ - $\gamma$  Umwandlung im NbH System. a) Reine  $\beta$ -Phase, ebene Probe. b) Beginn der  $\gamma$ -Umwandlung; die Probe weist nun geneigte Oberflächensegmente (nach Abb. 65) auf.



a)



b)

Abb. 67: Die Ausscheidung von  $\delta$  ( $\text{NbH}_2$ ) in  $\beta$ -NbH. a)  $c = 120\%$ , P.K., Platten von  $\delta$  sind in der Domänenstruktur von  $\beta$  zu sehen.  $\delta$  ist optisch isotrop b) I.K. Die harte  $\delta$ -Phase hebt sich aus der weicheren  $\beta$ -Phase heraus. Habitusebene:  $(210)$ .

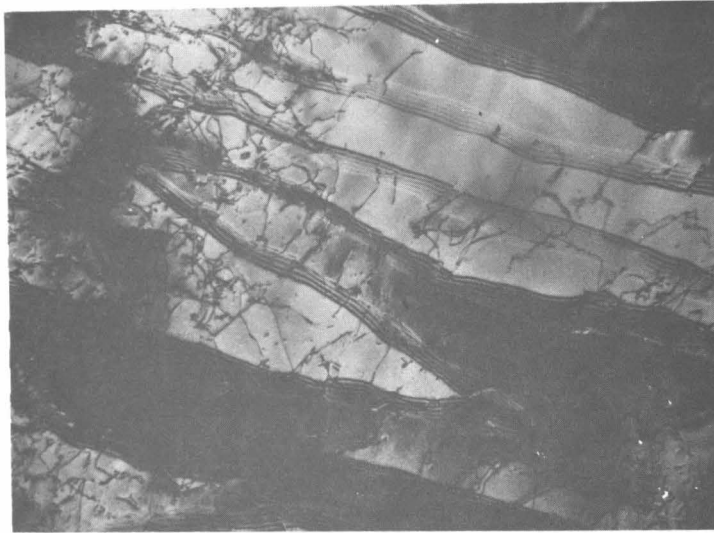
Versuche, die Phasen  $\epsilon$  und  $\zeta$  metallographisch darzustellen, blieben ohne Resultat. Dies ist nicht verwunderlich, da  $\epsilon$  und  $\zeta$  die gleiche Metallatom-Struktur wie  $\beta$  haben und sich deswegen in ihrer optischen Anisotropie nicht von  $\beta$  unterscheiden dürften /28,29/. Ein Beispiel von Domänengrenzen in der  $\epsilon$ -Phase zeigen die TEM-Bilder in Abb. 68a und b. Wiederum verändern sich Domänenkonfigurationen nicht, wenn man über die  $\epsilon, \zeta$ -Umwandlungstemperaturen geht. Anders ist die Situation bei der Umwandlung  $\beta \rightarrow \lambda$  bei 80 %. Hier wurde metallographisch im PK eine vollständige Umordnung der Domänenstruktur beobachtet; dies ist ein Hinweis auf eine veränderte Struktur der Metallatome /64/.

### 5.3. Morphologische Ergebnisse im System TaH

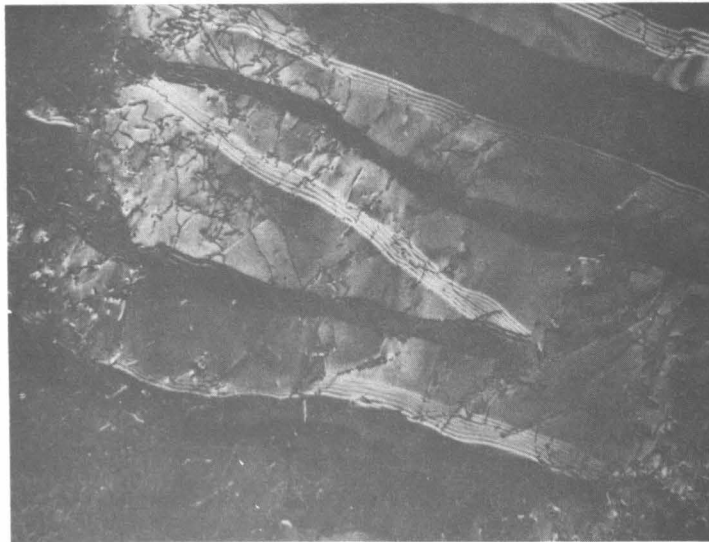
Die erste metallographische Arbeit des TaH-Systems geht auf /160/ zurück. Hier wurde schon PK eingesetzt und die Domänen der geordneten Phase(n) abgebildet. Eine größere metallographische und TEM Untersuchung wurde an diesem Institut durchgeführt /129/. Da die Ergebnisse relativ ähnlich zu den NbH-Resultaten sind, werden hier nur die wichtigsten Elemente summarisch wiedergegeben:

- die geordnete  $\epsilon$  (bzw.  $\beta$ )-Phase scheidet sich in Form von Platten auf (100) Ebenen der Matrix aus
- selbst bei sehr hohen Abkühlungsgeschwindigkeiten liegt  $\epsilon$  ( $\beta$ ) plattenförmig vor
- $\epsilon$  unterscheidet sich von  $\beta$  im P.K. durch die wesentlich stärkeren Kontraste
- die peritektische Reaktion  $\beta \rightarrow \epsilon + \alpha'$  bei ca. 59 - 60 % konnte metallographisch bestätigt werden
- die Dicke der  $\epsilon$ -Domänen nimmt mit zunehmender Konzentration bis auf wenige  $\mu\text{m}$  (bei 60 %) ab
- für den  $\delta \rightarrow \delta + \alpha' \rightarrow \alpha'$  Phasenübergang existiert ein breiter Zweiphasenbereich, wie es das DTA Phasendiagramm wiedergibt.

Abb. 69 zeigt ein Beispiel für die Domänenstruktur in der  $\epsilon$ -Phase. Man beachte den starken Kontrast der Domänen und die sehr kristallographisch ausgebildeten Domänenwände. Eine Bilderreihe, die das



(a)



(b)

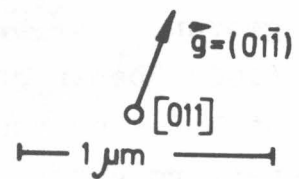
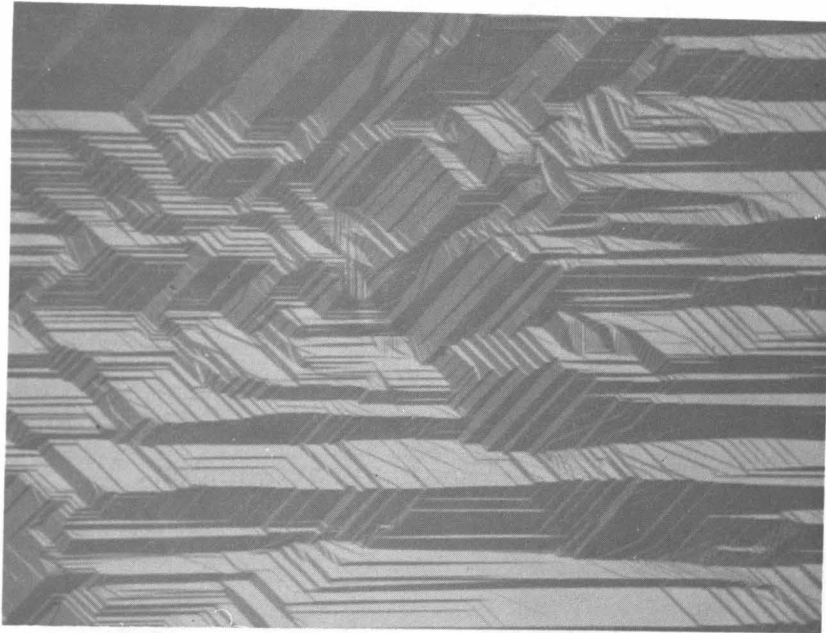


Abb. 68: TEM-Aufnahmen von Domänengrenzen in  $\epsilon$ -NbH. a) Hellfeld  
b) Dunkelfeld, Grenzen haben oszillatorischen  $\delta$ -Kontrast.



└──────────┘ 100  $\mu\text{m}$

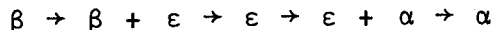
Abb. 69: Domänenstruktur (P.K.) von  $\epsilon$ -TaH. Es sind 3 verschiedene Domänenarten sichtbar. Dadurch wird eine 3-dimensionale Struktur vorgetäuscht, obwohl Probe völlig eben ist.



Aufheizverhalten einer 55 %-Probe wiedergibt, zeigt Abb. 70. Hier wird der Kontrastumschlag bei den verschiedenen Umwandlungen sehr deutlich:

- in a) liegt bei 20 °C die  $\beta$ -Phase vor, die Kontraste sind flau
- in b) und c) wächst ein Streifen der  $\epsilon$ -Phase in die  $\beta$ -Phase hinein. Beachte die starken Kontraste der  $\epsilon$ -Phase!
- in d) liegt die reine  $\epsilon$ -Phase vor
- e) - h) die  $\alpha$ -Phase beginnt sich in der  $\epsilon$ -Phase auszuscheiden. Die Domänen sind in der  $\alpha$ -Phase verschwunden.

Die gezeigte Gesamtsequenz ist also hier:



Die TEM-Beobachtungen von TaH-Legierungen. Bei geringen Konzentrationen sind die Ergebnisse ganz ähnlich wie bei Nb. Es werden die üblichen kleinen Hydridausscheidungen gefunden, die interstitielle Versetzungsringe ausstoßen (siehe auch /161/). Den Bereich um 30 % illustriert Abb. 71. Hier liegt das Zweiphasengebiet von ( $\alpha + \beta$ ). Interessant ist der Konzentrationsbereich kurz unter 50 %. Hier werden kohärente Ausscheidungen der  $\alpha$ -Phase innerhalb von  $\beta$  gefunden (siehe Abb. 72). Diese Kohärenz ist sehr stabil, da es die Härte der  $\beta$ -Phase verhindert, die Spannungen durch Versetzungserzeugung oder Bewegung abzubauen /88/. Zum Schluß soll noch ein Beispiel für das Auftreten von kubischen Tieftemperaturphasen gegeben werden. Abb. 73 zeigt, daß oberhalb von der Umwandlungstemperatur eine geordnete Legierung mit Domänen vorliegt (Abb. 73a). Beim Unterschreiten der kritischen Temperatur lösen sich die Domänengrenzen dann auf, und es liegt die kubische Tieftemperatur-Modifikation vor (Abb. 73b).

#### 5.4. Ausscheidungen in den Systemen VH und VD

Historischer Rückblick. An VH(D)-Proben wurden erst relativ spät optische Untersuchungen gemacht. Überraschend war zuerst die irrationale Habitusebene der  $\beta$ -Phasen Platten in der  $\alpha$ -Matrix. Als Ha-



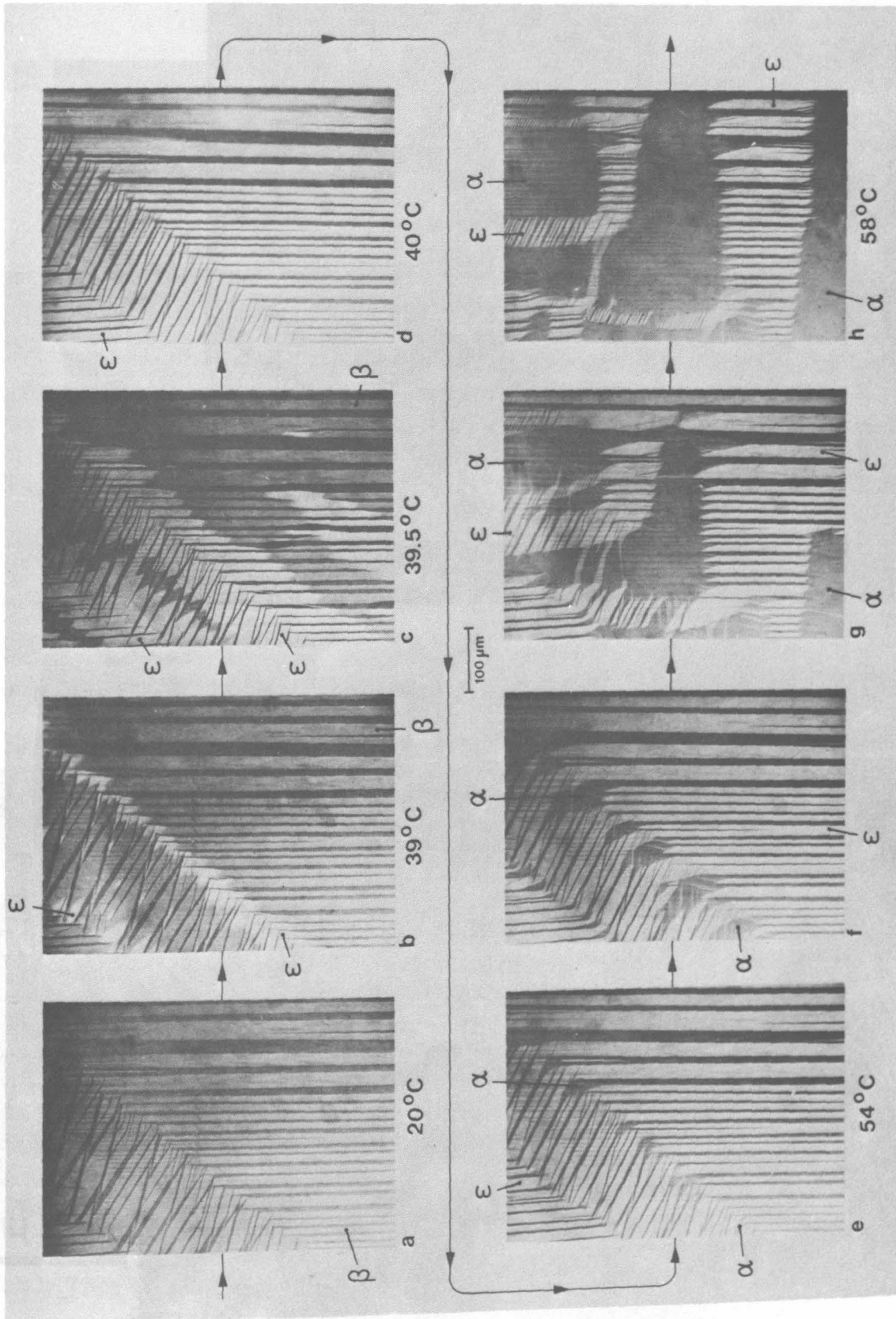


Abb. 70: Metallographische Abbildung (P.K.) der  $\beta \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$  Umwandlung im TaH-System.  $c \approx 55\%$ .  
a) Reine  $\beta$ -Phase, b)  $\epsilon$  scheidet sich in  $\beta$  aus, d) Reine  $\epsilon$ -Phase, e, f, g, h)  $\alpha$  scheidet sich in  $\epsilon$  aus.

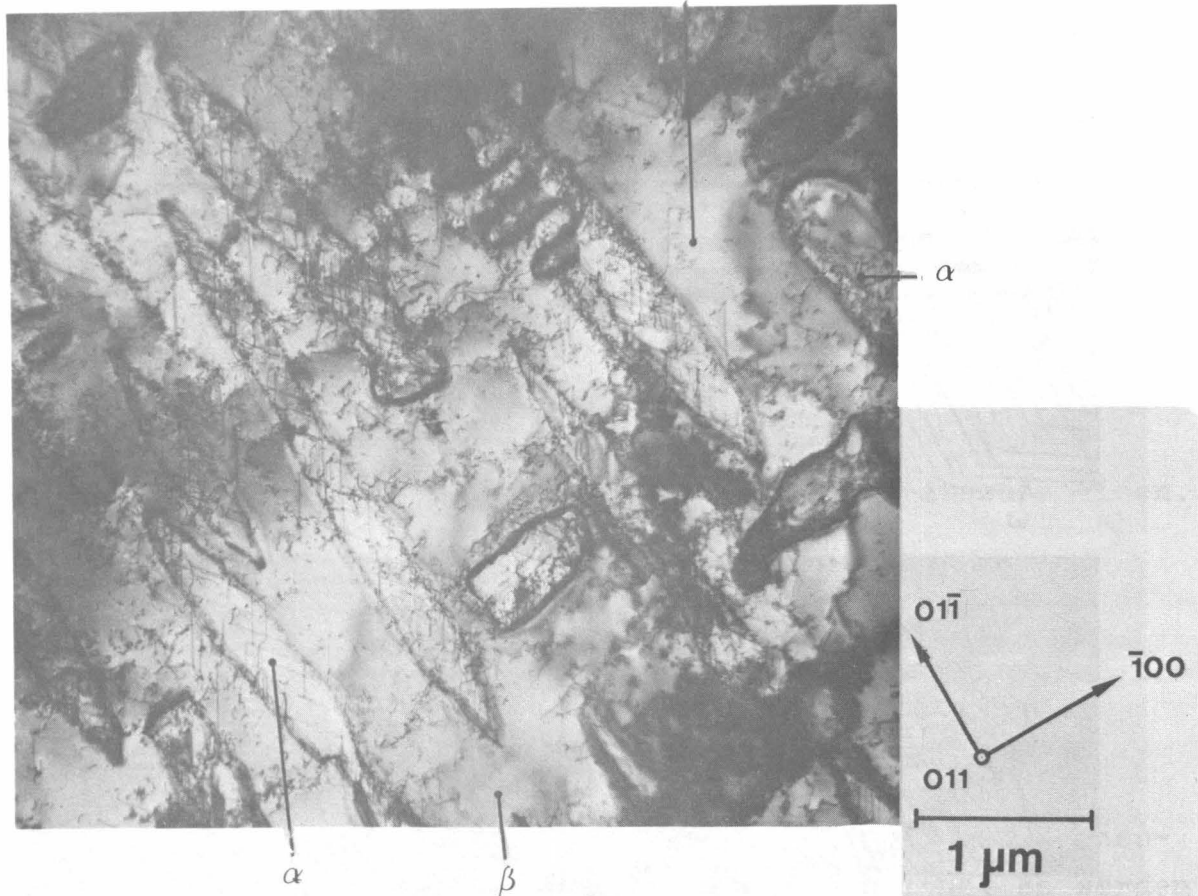


Abb. 71: TEM-Aufnahme einer TaH-Legierung,  $c \approx 30\%$ , Platten von  $\beta$  scheiden sich in  $\alpha$  aus. Inkohärenter Zustand.

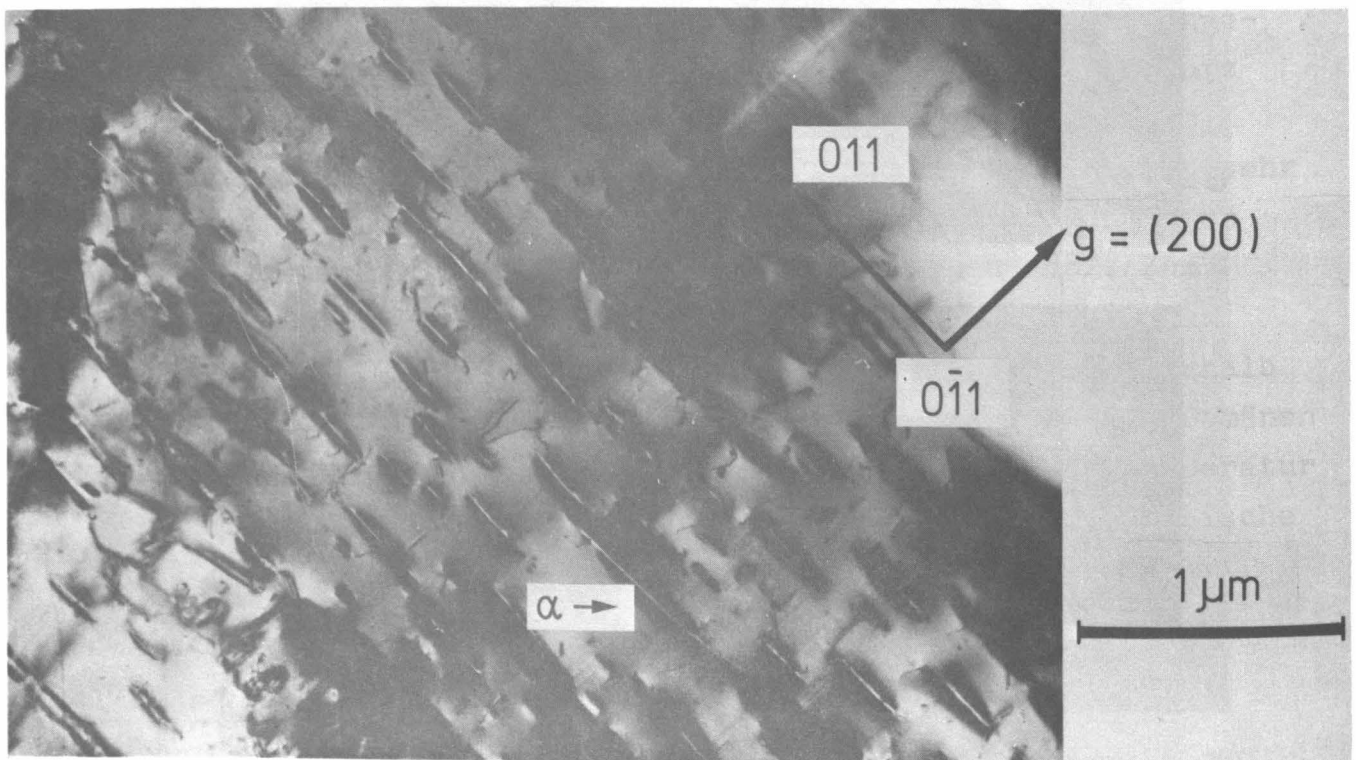


Abb. 72: TEM-Aufnahme von kohärenten  $\alpha$ -Ausscheidungen in der  $\beta$ -TaH-Phase.

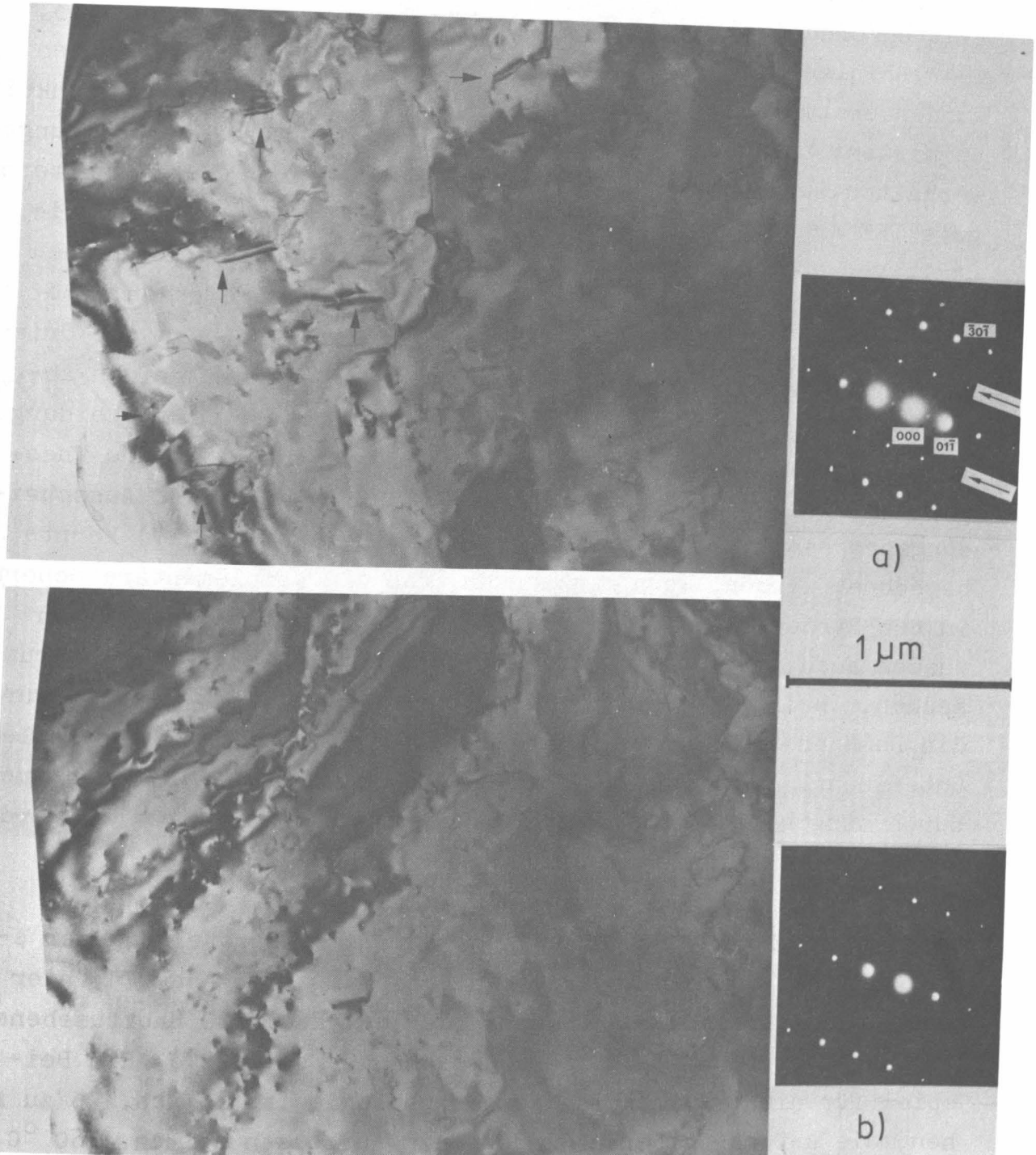


Abb. 73: TEM-Aufnahmen von hochdotierten TaH-Proben. Das Auftreten einer kubischen Tieftemperaturphase. a) geordnete Phase mit Domänen (siehe Pfeile!), b) dieselbe Stelle unterhalb der Umwandlungstemperatur. Die Domänengrenzen und Wasserstoffüberstrukturreflexe sind verschwunden.

bitus-Ebene wurde (227) gefunden /162/. TEM-Untersuchungen der Plattenmorphologien und Beugungsphänomene erschienen in /163, 164/. Einige morphologische Besonderheiten von VH-Legierungen wurden erstmals in /165/ diskutiert; dabei wurde die Ähnlichkeit zu martensitischen Umwandlungen festgestellt. Das Ausscheidungsverhalten wurde als "nicht klassisch" beschrieben. Eine weitere gute TEM Arbeit untersuchte die  $\beta$ -Phasen Platten in  $\alpha$  und die damit verknüpften Beugungsphänomene /166/. In einer ähnlichen Arbeit /167/ wurde die  $(10\ 3\ 3)$  Habitusebene<sup>+</sup> gefunden. Die Verzerrungen der  $\beta$ -Phase wurden beschrieben, wie auch der Orientierungszusammenhang zwischen  $\beta$  und  $\gamma$ . Von den bisherigen Arbeiten hebt sich die Analyse /94,95/ der  $\beta$ -Phasen Ausscheidung stark heraus. Zum ersten Mal wurde die phänomenologische Theorie der martensitischen Umwandlung mit Erfolg auf den Ausscheidungsprozess von  $\beta$  angewendet. Die Habitus-Ebene (227) konnte berechnet werden, wenn man annahm, daß die komplementäre Scherung in dem System  $(112)_\beta(\bar{1}\bar{1}1)_\beta$  verläuft. Diejenigen Versetzungen wurden auch gefunden, die die Gitter-invariante Scherung verursachen. - In einer weiteren Neutronenbeugungs-Studie /109/ wurde die Domänenstruktur von  $VD_{0,8}$  anhand der Aufspaltung der Reflexe untersucht. - Die vorliegenden VH-DTA-Arbeiten /26/ wurden auch durch ausgewählte metallographische Daten unterstützt; es werden unten einige Beispiele angeführt.

Ähnlich wie Nb und Ta gelang auch bei V die Darstellung der  $\beta$ -Phase und ihrer Domänen im P.K. Ein Beispiel zeigt Abb. 74; hier sieht man Platten der  $\beta$ -Phase in der  $\alpha$ -Phase. Die Habitusebene ist ungefähr  $(10\ 3\ 3)$ , dies ist sehr nahe bei (227). Ein Beispiel für die  $(\beta+\epsilon)$  Zweiphasen-Morphologie ist in Abb. 75 zu sehen, die  $\beta$ -Domänen verschwinden beim Aufheizen bei ca.  $160^\circ\text{C}$ , wie es das Phasendiagramm auch voraussagt. Einfacher ist wiederum die Ausscheidung der kubischen  $VH_2$ -Phase  $\gamma$  in VH ( $\epsilon$ ). Abb. 76 zeigt ein typisches Bild. Hier wurde schon früher der folgende Orientierungszusammenhang gefunden /167/:

---

<sup>+</sup>) Diese liegt sehr dicht bei der (227) Ebene.



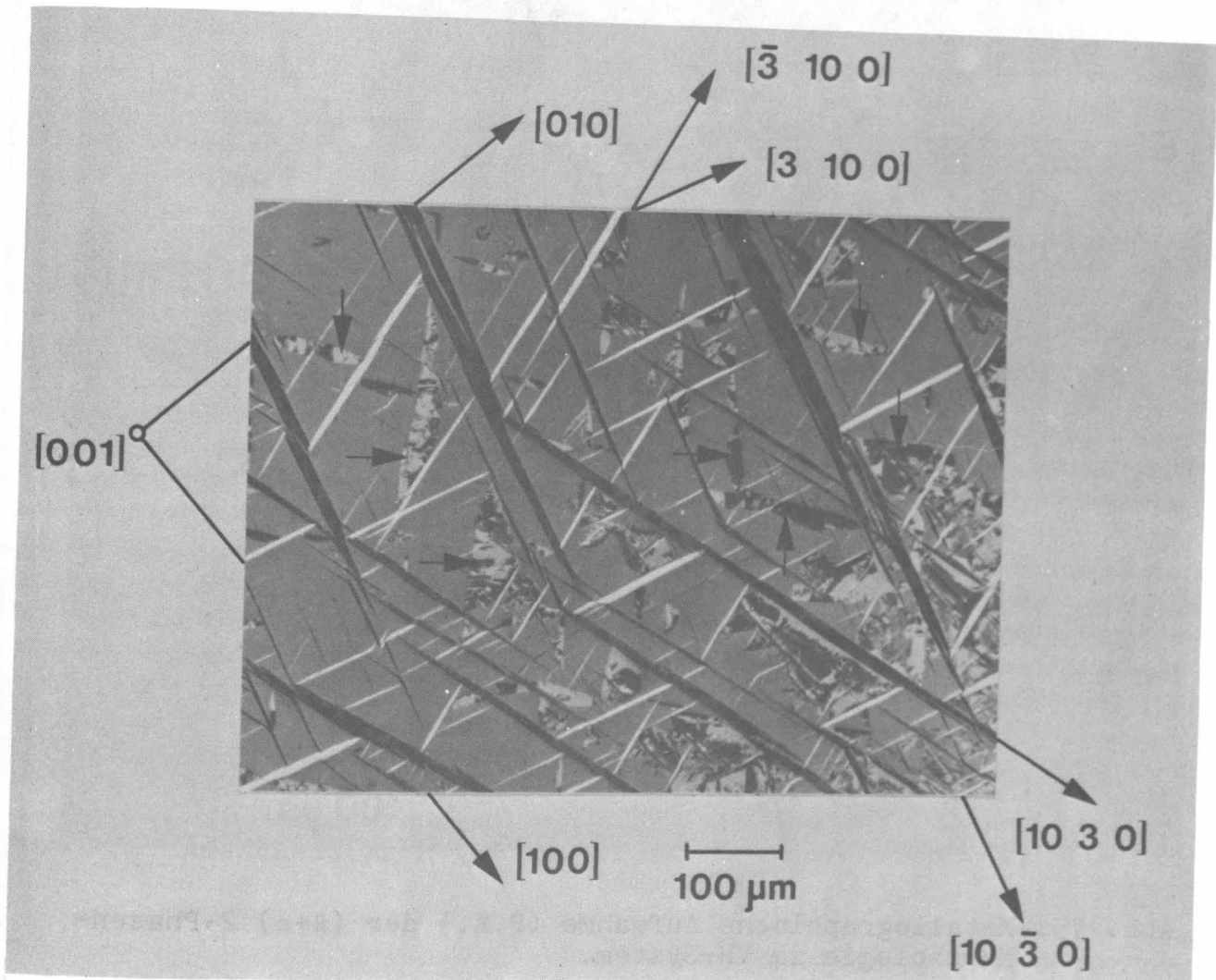


Abb. 74: Metallographische Aufnahme (P.K.) der  $\alpha$ - $\beta$  Morphologie im VH-System. Dünne Platten: ursprüngliche  $\beta$ -Phase auf (1033)-Ebenen. Durch Pfeile gekennzeichnete Gebiete: Oberflächen (Polier-) Hydride (Artefakte).

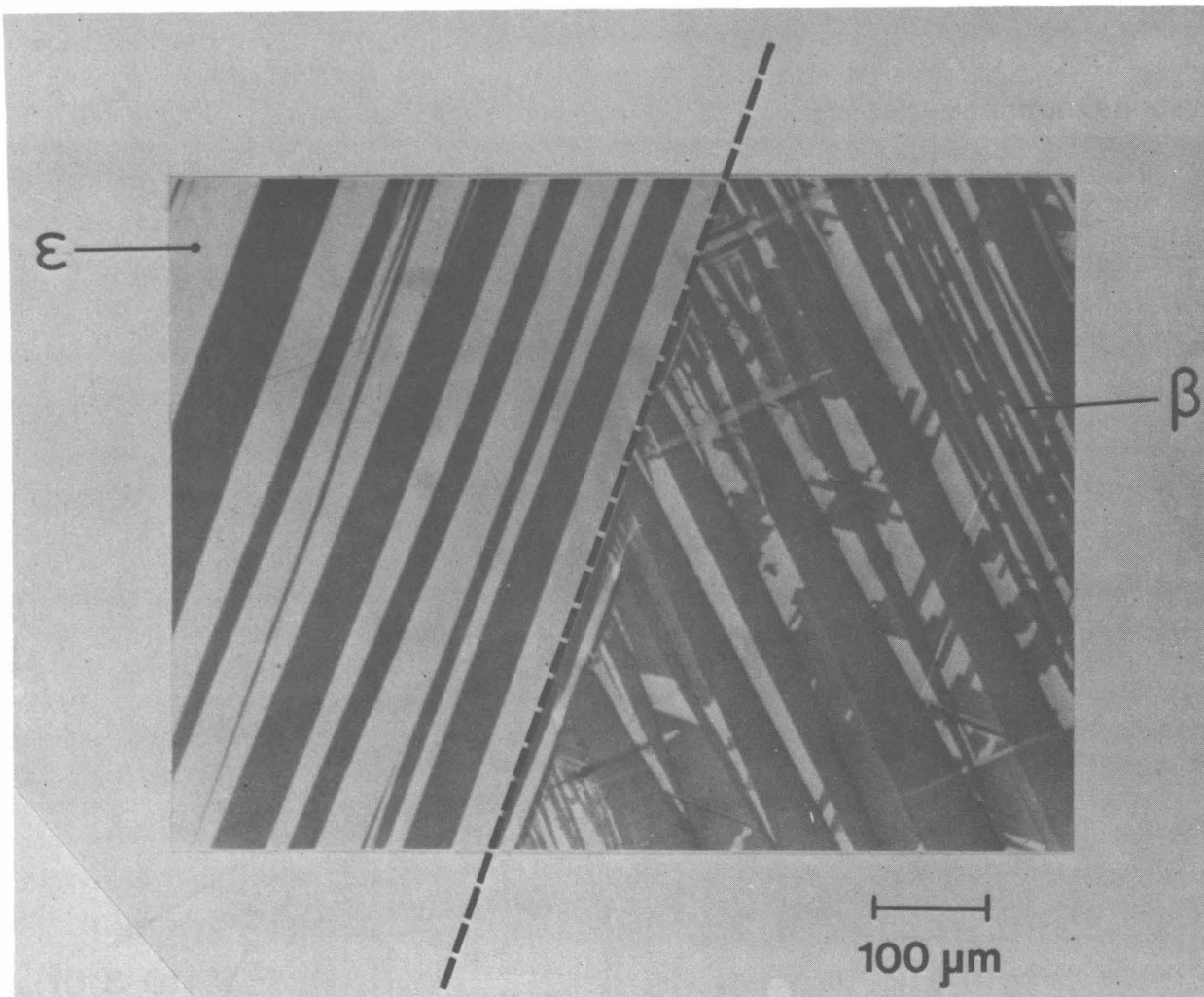


Abb. 75: Metallographische Aufnahme (P.K.) der ( $\beta+\epsilon$ ) 2-Phasen-Morphologie im VH-System.

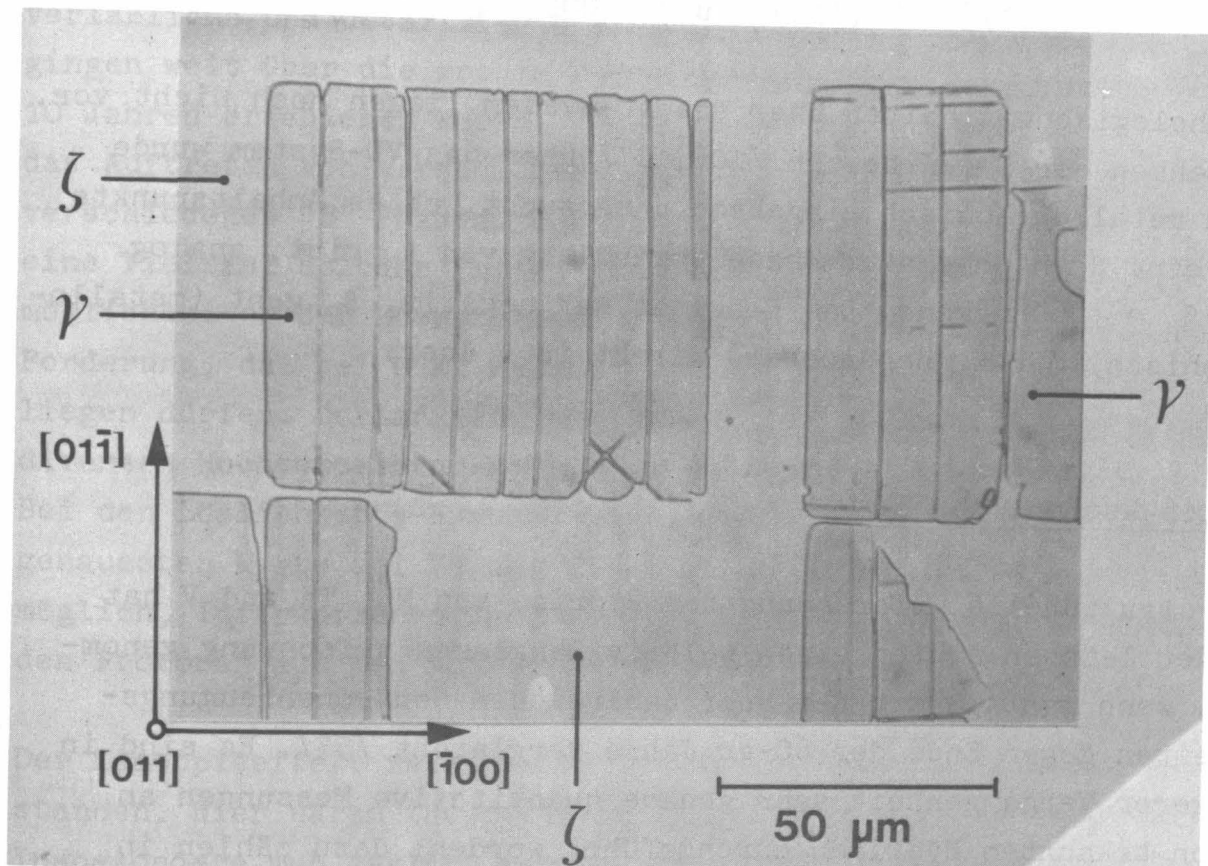


Abb. 76: Ausscheidungen von  $\text{VH}_2$  in VH. Geätztes Schliffbild.

$$(100)_\zeta \parallel (110)_\gamma \quad \text{und} \quad [001]_\zeta \parallel [001]_\gamma$$

Morphologische Arbeiten über das VD-System liegen noch nicht vor. Im Rahmen der DTA-Arbeiten /106,107/ über das VD-System wurde auch metallographisch eingehend untersucht, ob es Anhaltspunkte für eine Hochtemperatur-Phasenumwandlung von  $\beta_D$  gibt, analog zum  $\beta_H \rightarrow \epsilon_H$  Übergang. Das Resultat war negativ,  $\beta_D$  geht (metallographisch im P.K. beobachtet) direkt in  $\alpha$  über.

## 6. Diskussion, Ausblick

Die strukturelle Erforschung der Hydride von Nb, Ta und V hat in den letzten Jahren einen relativ langsamen Aufschwung genommen, wenn man sie mit den sehr zahlreichen Neutronenbeugungs-Arbeiten gegen Ende der 60-er Jahre vergleicht /57/. Es sind in jüngerer Vergangenheit sehr genaue quantitative Messungen an schon bekannten Hydriden durchgeführt worden; dazu zählen in erster Linie die Röntgenarbeiten (siehe z.B. /5/). Elektronen- und Neutronen-Beugung wurden mehr für den Zusammenhang von Metallgitter und H-Untergitter eingesetzt, sie ergaben also recht wertvolle Informationen über die Lage und die Verzerrungen des H-Untergitters bezüglich der Metallzellen. Ungenügend erforscht ist bei allen 3 Metallen der Bereich der Strukturen der diversen Tieftemperatur-Phasen; hier wird noch viel quantitative Arbeit geleistet werden müssen. Ähnliches gilt für die strukturellen Unterschiede zwischen Hydriden und Deuteriden, insbesondere bei Vanadium. Auch hier sind weitere Arbeiten wünschenswert<sup>+</sup>). Völlig unbekannt sind bisher alle strukturellen Aspekte der Tritide von Nb, Ta und V. Insgesamt ergibt sich bei den Strukturen die Situation, daß man einen recht guten Überblick gewonnen hat, wobei noch viele Details ungeklärt sind.

Bei den Phasendiagrammen gab es in den letzten Jahren einen gro-

---

<sup>+</sup>) Ein noch offener Teilaspekt ist die Frage der Mischbesetzung von Okta- und Tetraederlagen in diesen Metallen. Hier existieren noch sehr wenige genaue Daten.



Ben quantitativen Durchbruch, indem für alle 3 Systeme relativ verlässliche und detaillierte Diagramme erstellt wurden. Diese gingen weit über die groben Übersichtsdiagramme hinaus, die vor 10 Jahren erschienen waren. Ein entscheidender Punkt war hier das Auftreten von verschiedenen geordneten Festkörpern, also von verschiedenen " $\beta$ "-Phasen. Bei tiefen Temperaturen entsteht ja eine Vielzahl solcher Phasen durch die verschiedenen Ordnungsmöglichkeiten der Leerstellen im H-Untergitter, sowie durch die Forderung, daß bei 0 K nur noch vollständig geordnete Phasen vorliegen dürfen. Unklar sind noch die Gründe für das Auftreten der diversen Hochtemperatur-Modifikationen, wie  $\epsilon$ -TaH und  $\epsilon$ -VH. - Bei den Löslichkeits-Kurven, oder Solvus-Studien, liegen die genauesten Werte bei VH und VD vor. Hier erscheint es durchaus möglich, Informationen über die Wechselwirkungsenergien zwischen den Protonen aus den Meßkurven zu extrahieren.

Der Isotopieeffekt zwischen VH und VD ist noch nicht genau verstanden. Hier wären theoretische Aktivitäten sehr wünschenswert. Insbesondere muß geklärt werden, warum man in den  $\alpha$ -Phasen überwiegend T-Lagen vorliegen hat, in den  $\beta$ -Phasen dagegen O-Lagen. Bei den kalorimetrischen Daten überwiegt noch in der Genauigkeit das Experiment gegenüber den Modell-Rechnungen, und dieser Zustand dürfte andauern.

Eines der grundsätzlichen physikalischen Probleme, die Frage nämlich nach dem Grund der  $\alpha$ - $\alpha'$  Phasentrennung im NbH-System, scheint mit den Arbeiten von Alefeld, Wagner und Horner gelöst zu sein. Hier wurde das Konzept der langreichweitigen elastischen Wechselwirkung in den Vordergrund gestellt. Die Schwierigkeiten tauchen aber schon auf, wenn das Auftreten der NbH  $\beta$ -Phase erklärt werden soll. Vermutlich spielen hier (wie auch bei den anderen geordneten Phasen) die Fragen der direkten und elektronischen Wechselwirkung zwischen den Protonen eine entscheidende Rolle. - Selbstverständlich ist es wünschenswert, eine Theorie zu haben, die Stöchiometrie und Temperaturbereich einer geordneten interstitiellen Phase voraussagen und die die elektronischen Wechselwirkungseffekte berücksichtigen kann. Rechnungen von Khachaturyan /83/ sind erst ein kleiner Schritt in diese Richtung.

Von der morphologischen Seite gesehen, wäre eine experimentelle Bestätigung der Vorraussagen von Wagner und Horner /149,150/ über die makroskopischen Moden wünschenswert. Hier stehen aber einer solchen Bestätigung größere experimentelle Schwierigkeiten entgegen. Sehr erfolgversprechend ist hingegen eine Anwendung der gängigen Martensit-Theorien auf den Fall der Ausscheidung der verschiedenen  $\beta$ -Phasen, wie es erfolgreich von Wayman et al. /94,95/ an V durchgeführt worden ist. Es könnte dabei auch die Morphologie von  $\text{NbH}_2$  (oder  $\text{VH}_2$ ) Ausscheidungen in NbH (VH)-Legierungen analytisch untersucht werden. Die experimentelle Untersuchung von Ausscheidungsmorphologien hat in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht. Dabei hat sich die optische Metallographie als sehr wertvolles analytisches Instrument erwiesen, das nun mit Erfolg auf andere Hydrid-Systeme (z.B. die Speichermaterialien) angewendet werden könnte. Von der Morphologie her sind die Systeme Nb-Ta-V-H(D) im Wesentlichen verstanden und die meisten Phänomene sind bekannt. Aber auch hier fehlt in vielen Fällen noch ein Detailverständnis.

Mein Dank gilt Herrn Prof. H. Wenzl für zahlreiche Diskussionen und kritische Textdurchsicht, Herrn Prof. K. Lücke für seine freundliche Unterstützung, Herrn Dipl.-Phys. W. Pesch für kritische Bemerkungen und Frl. L. Mülheims für die gute Textverarbeitung. Für technische Hilfe danke ich U. Linke, A. Brusch und A. Carl.

### Literatur

- 1) G. Alefeld, phys. stat. sol. 32, 67 (1969)
- 2) G. Alefeld, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 746 (1972)
- 3) T. Schober, H. Wenzl in "Topics in Applied Physics",  
Vol. 29, Chapter 2 (Herausgeber: Alefeld, Völkl)  
Springer 1978
- 4) H. Wenzl, J.-M. Welter in "Current Topics in Mat. Sc.",  
Vol. I (Herausgeber: E. Kaldis) North Holland Publ. Co.,  
S. 603 (1978)
- 5) H. Peisl, Physik in uns. Zeit 9, 37 (1978)
- 6) E.G. Maksimov, O.A. Pankratov, Sov. Phys. - Usp. 18,  
481 (1976)
- 7) F.D. Manchester, J. Less-Comm. Metals 49, 1 (1976)
- 8) D.T. Peterson, O.N. Carlson, private Mitteilung
- 9) T. Schober, phys. stat. sol. (a) 29, 395 (1975)
- 10) T. Schober, phys. stat. sol. (a) 30, 107 (1975)
- 11) V. Sorajić, Angew. Elektrochemie 27, 80 (1973)
- 12) H.J. Fenzl, M.A. Pick, H. Wenzl, Scripta Met. 11, 271  
(1977)
- 13) T. Schober, A. Carl, J. Less-Common Metals (1978)
- 14) N. Boes, H. Züchner, Z. Naturforsch. 31a, 754 (1976)
- 15) G.L. Holleck, J. Phys. Chem. 74, 1957 (1970)
- 16) A. Sawatzky, G.A. Ledoux, Proc. 2nd Int. Congr. Hydrogen  
in Metals, Paris 1977, Section 1C8
- 17) B.J. Makenas, (wird veröffentlicht)
- 18) T. Schober, V. Sorajić, Metallography 6 183 (1973)
- 19) T. Schober, V. Sorajić, A. Meisenberg, Praktische Metallo-  
graphie 12 327 (1975)
- 20) A. Brusch, T. Schober, Praktische Metallographie 14, 540  
(1977)
- 21) T. Schober, V. Sorajić, A. Meisenberg, Metallography 8,  
359 (1975)
- 22) T. Schober, Proc. 9th Int. Congr. Electron Microscopy,  
Toronto (1978)
- 23) B. Makenas, H.K. Birnbaum, Scripta Met. 11, 699 (1977)

- 24) A. Gäumann, I. Oswald, *Chimia* 21, 421 (1967)
- 25) A. Gäumann, *Chimia* 20, 82 (1966)
- 26) T. Schober, A. Carl, *phys. stat. sol. (a)* 43, 443 (1977)
- 27) T. Schober, U. Linke, H. Wenzl, *Scripta Met.* 8, 805 (1974)
- 28) T. Schober, U. Linke, *J. Less-Comm. Metals* 44, 63 (1976)
- 29) T. Schober, U. Linke, *J. Less-Comm. Metals* 44, 77 (1976)
- 30) M. Berek in: "Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie" 22, 1 (1937)
- 31) E. Cameron, L. Green, *Economic Geology* 45, 719 (1950)
- 32) B.W. Mott, H.R. Haines, *Research* 4, 24; 4, 63 (1951)
- 33) "Polarized Light in Metallography" Editors: G.K.T. Conn, F.J. Bradshaw, Butterworths, London (1952)
- 34) G. Nomarski, A.R. Weil, *Revue de Métallurgie* LII, Nr. 2, 121 (1955)
- 35) M. Françon, *Bild der Wissenschaft*, Februar 1969, Seite 147
- 36) H. Modin, S. Modin, "Metallurgical Microscopy" London, Butterworths 1973 (p. 134)
- 37) T. Schober, U. Linke, *Metallography* 9, 309 (1976)
- 38) T. Schober, H. Wenzl, *phys. stat. sol. (a)* 33, 673 (1976)
- 39) siehe z.B.: Ferienkurs 78 "Röntgen- und Neutronenbeugung in der Festkörperphysik" IFF, KFA Jülich 1978
- 40) M.A. Pick, *Jül-Report* 951 (1973), KFA Jülich
- 41) M.A. Pick, R. Bausch, *J. Phys. F: Metal Phys.* 6, 1751 (1976)
- 42) H. Asano, private Mitteilung
- 43) T. Schober, H. Wenzl, *Scripta Met.* 10, 819 (1976)
- 44) H. Metzger, J. Peisl, J. Wanagel, *J. Phys. F: Metal Phys.* 6, 2195 (1976)
- 45) P.H. Dederichs, *J. Phys. F: Metal Phys.* 3, 471 (1973)
- 46) R.J. Walter, W.T. Chandler, *Trans. Met. Soc. AIME* 233, 762 (1965)
- 47) M.S. Rashid, T.E. Scott, *J. Less-Comm. Metals* 30, 399 (1973)
- 48) H. Pfeiffer, Dr. Arbeit, Universität München (1976)
- 49) G. Mair, wird veröffentlicht
- 50) G. Bauer, E. Seitz, H. Horner, W. Schmatz, *Solid State Comm.* 17, 161 (1975)

- 51) N.A. Skakun, P.P. Matyash, N.P. Dikii, P.A. Svetashov, Sov. Phys. Tech. Phys. 20 432 (1975)
- 52) H.D. Carstanjen, R. Sizmann, Ber. Bunsenges. phys. Chemie 76 1223 (1972)
- 53) C. Wainwright, A.J. Cook and B.E. Hopkins, J. Less-Common Metals 6 362 (1964)
- 54) I. Amato, A. Negro, J. Less-Common Metals 16 468 (1968)
- 55) V.A. Somenkov, A.V. Gurskaya, M.G. Zemlyanov, M.E. Kost, N.A. Chernoplekov, A.A. Chertkov, Sov. Phys.-Solid State 10 1076 (1968)
- 56) V.A. Somenkov, V.F. Petrunin, S.Sh. Shil'shtein, A.A. Chertkov, Sov. Phys.-Crystallography 14, 522 (1970)
- 57) V.A. Somenkov, Ber. Bunsenges. Phys. Chemie 76 733 (1972)
- 58) T. Schober, M.A. Pick, H. Wenzl, phys. stat. sol. (a) 18 175 (1973)
- 59) T. Schober, Scripta Met. 7 1119 (1973)
- 60) W. Pesch, Diplomarbeit TH Aachen 1978  
W. Pesch, T. Schober, H. Wenzl, wird veröffentlicht
- 61) H. Asano, Y. Ishino, R. Yamada, M. Hirabayashi, J. Solid State Chem. 15 45 (1975)
- 62) J.-M. Welter, M. Steinwarz (wird veröffentlicht); M. Steinwarz, Ingenieur-Arbeit FHS Aachen Abt. Jülich (1977)
- 63) R. Heibel, H. Wollenberger, Scripta Met. 10 945 (1976)
- 64) T. Schober, wird veröffentlicht
- 65) G. Brauer, H. Müller, Angew. Chem. 70 53 (1958)
- 66) J.J. Reilly, R.H. Wiswall, Inorg. Chem. 9 1678 (1970)
- 67) J. Hauck, H.J. Schenk in "Crystal Field Effects in Metals and Alloys" 1977 Editor: A. Furrer Plenum Publ. Corp. N.Y., N.Y.
- 68) J. Hauck, Acta Cryst. A 33 208 (1977)
- 69) J. Hauck, H.J. Schenk, J. Less-Common Metals 51 251 (1977)
- 70) V.A. Somenkov, A.V. Gurskaya, M.G. Zemlyanov, M.E. Kost, N.A. Chernoplekov, A.A. Chertkov, Sov. Phys.-Solid State 10 2123 (1969)
- 71) V.F. Petrunin, V.A. Somenkov, S.Sh. Shil'shtein, A.A. Chertkov, Sov. Phys.-Cryst. 15 137 (1970)

- 72) F. Ducastelle, R. Caudron, P. Costa, J. Phys. Chem. Solids 31 1247 (1970)
- 73) V.A. Somenkov, A.Yu. Chervyakov, S.Sh. Shil'shtein, A.A. Chertkov, Sov. Phys.-Cryst. 17 274 (1972)
- 74) D. Slotfeld-Ellingsen, B. Pedersen, phys. stat. sol. (a) 25 115 (1974)
- 75) H. Asano, Y. Ishino, R. Yamada, M. Hirabayashi, J. Solid State Chem. 15 45 (1975)
- 76) K.P. Roenker, R.G. Barnes, H.R. Brooker, Ber. Bunsenges. Phys. Chemie 80 470 (1976)
- 77) H. Asano, R. Yamada, M. Hirabayashi, Trans. JIM 18 155 (1977)
- 78) H. Metzger, H. Peisl, J. Phys. F: Metal Phys. 8 391 (1978)
- 79) M. Antonini, H.D. Carstanjen, phys. stat. sol. (a) 34 K153 (1976)
- 80) R. Yamada, N. Watanabe, K. Sato, H. Asano, M. Hirabayashi, J. Phys. Soc. Japan 41 85 (1976)
- 81) H. Pfeiffer, H. Peisl, Phys. Lett. 60A 363 (1977)
- 82) H.F. Franzen, A.S. Khan, D.T. Peterson, J. Less-Common Metals 55 143 (1977)
- 83) A.G. Khachaturyan, G.A. Shalatov, Acta Met. 23 1089 (1975)
- 84) J. Wanagel, S.L. Sass, B.W. Batterman, phys. stat. sol. (a) 11 K97 (1972)
- 85) H. Wenzl, wird veröffentlicht
- 86) T. Schober, A. Carl, Scripta Met. 11 397 (1977)
- 87) U. Köbler, T. Schober, J.-Less-Common Metals 50 101 (1978)
- 88) T. Schober, 2nd Int. Congr. Hydrogen in Metals Paris (1977), Sektion 1D2
- 89) W. Schäfer, T. Schober, wird veröffentlicht
- 90) A.J. Maeland, J. Phys. Chem. 68 2197 (1964)
- 91) A.Yu. Chervyakov, I.R. Entin, V.A. Somenkov, S.Sh. Shil'shtein, A.A. Chertkov, Sov. Phys.-Solid State 13 2172 (1972)
- 92) K. Hardcastle, T.R.P. Gibb, J. Phys. Chem. 76 927 (1972)
- 93) D.G. Westlake, M.H. Mueller, H.W. Knott, J. Appl. Cryst. 6 206 (1973)

- 94) J.S. Bowles, B.C. Muddle, C.M. Wayman, Acta Met. 25 513 (1977)
- 95) M.P. Cassidy, B.C. Muddle, T.E. Scott, C.M. Wayman, J.S. Bowles, Acta Met. 25 829 (1977)
- 96) M. Cambini, R. Serneels, R. Gevers, phys. stat. sol. (a) 21 K57 (1974)
- 97) H. Asano, Y. Abe, M. Hirabayashi, Acta Met. 24 95 (1975)
- 98) Y. Fukai, S. Kazama, Scripta Met. 9 1073 (1975)
- 99) H. Asano, Y. Abe, M. Hirabayashi, J. Phys. Soc. Japan 41 974 (1976)
- 100) H. Asano, M. Hirabayashi, phys. stat. sol. (a) 16 69 (1973)
- 101) J. Wanagel, S.L. Sass, B.W. Batterman, phys. stat. sol. (a) 11 767 (1972)
- 102) D.G. Westlake, S.T. Ockers, W. Gray, Met. Trans. 1 1361 (1970)
- 103) H. Asano, M. Hirabayashi, phys. stat. sol. (a) 15 267 (1973)
- 104) V.A. Somenkov, I.R. Entin, A.Yu. Chervyakov, S.Sh. Shil'shtein, A.A. Chertkov, Sov. Phys.-Solid State 13 2178 (1972)
- 105) R.R. Arons, H.G. Bohn, H. Lütgemeier, J. Phys. Chem. Solids 35 207 (1974)
- 106) T. Schober, Scripta Met., erscheint Juni 1978
- 107) T. Schober, A. Carl, Proc. 2nd World Hydrogen Energy Conference, Zürich 1978
- 108) I.R. Entin, V.A. Somenkov, S.Sh. Shil'shtein, Sov. Phys.-Solid State 18 1729 (1976)
- 109) I.R. Entin, V.A. Somenkov, S.Sh. Shil'shtein, Sov. Phys.-Solid State 19 59 (1977)
- 110) G. Mair, wird veröffentlicht
- 111) F.D. Manchester, J. Less-Common Metals 49 1 (1976)
- 112) N. Boccara, Annals of Physics 47 40 (1968)
- 113) J. Völkl, G. Alefeld, Il Nuovo Cimento 33B 190 (1976)
- 114) J.L. Whitton, J.B. Mitchell, T. Schober, H. Wenzl, Acta Met. 24 483 (1976)
- 115) R.G. Barnes, K.P. Roenker, H.R. Brooker, Ber. Bunsenges. Phys. Chemie 80 875 (1976)
- 116) M. Ableiter, U. Gonser, Z. Metallkunde 66 86 (1975)
- 117-a) O. Buck, D.O. Thompson, C. Wert, Scripta Met. 8 1061 (1974)



- 117-b) O. Buck, D.O. Thompson, C. Wert, J. Phys. Chem. Solids 32 2331 (1971)
- 118) T.B. Flanagan, W.A. Oates, Scripta Met. 1978 (wird veröffentlicht)
- 119) G. Pfeiffer, H. Wipf, J. Phys. F: Metal Phys. 6 167 (1976)
- 120) J.-M. Welter, M.A. Pick, T. Schober, J. Hauck, H.J. Fenzl, H. Wenzl, Proc. 2nd Int. Congr. Hydrogen in Metals Paris 1977, 1D3
- 121) H.K. Birnbaum et al., wird veröffentlicht
- 122) H. Zabel, H. Peisl, phys. stat. sol. (a) 37 K67 (1976)
- 123) J. Tretkowski, J. Völkl, G. Alefeld, Z. Physik B28 259 (1977)
- 124) H.C. Bauer, J. Tretkowski, J. Völkl, U. Freudenberg, G. Alefeld, Z. Physik B28 255 (1977)
- 125) W. Kappus, H. Horner, Z. Physik B27 215 (1977)
- 126) H.K. Janssen, Z. Physik B23 245 (1976)
- 127) J.-M. Welter, F.J. Johnen, Z. Physik B27 227 (1977)
- 128) K. Rosan, H. Wipf, phys. stat. sol. (a) 38 611 (1976)
- 129) T. Schober, wird veröffentlicht
- 130) J. Zierath, Dr. Arbeit Univ. Münster 1969
- 131) J.A. Pryde, I.S.T. Tsong, Trans. Faraday Soc. 67 297 (1971)
- 132) G. Cannelli, R. Cantelli, Appl. Phys. 3 325 (1974)
- 133) P. Lecocq, C. Wert, Thin Solid Films 25 77 (1975)
- 134) M. Hirabayashi, S. Yamaguchi, H. Asano, K. Hiraga in "Order - Disorder Transformation in Alloys", Herausgeber: H. Warlimont, Springer Verlag Berlin 1974
- 135) D.G. Westlake, S.T. Ockers, Met. Trans. 6A 399 (1975)
- 136) D.G. Westlake, S.T. Ockers, Met. Trans. 4 1355 (1973)
- 137) D.G. Westlake, Scripta Met. 10 75 (1976)
- 138) H.Y. Chang, C.A. Wert, Acta Met. 21 1233 (1973)
- 139) R. Heller, H. Wipf, phys. stat. sol. (a) 33 525 (1976)
- 140) D.G. Westlake, Scripta Met. 11 887 (1977)
- 141) O. Yoshinari, M. Koiwa, H. Asano, M. Hirabayashi Trans. Jap. Inst. Met. 19 171 (1978)
- 142) I.R. Entin, V.A. Somenkov, S.Sh. Shil'shtein Sov. Phys. - Solid State 16 1569 (1975)
- 143) Y. Fukai, S. Kazama, Acta Met. 25 59 (1977)

- 144) P.H. Dederichs  
Proc. Autumn School of Physics, "New Concepts in the Physics of Phonons", Putawy, Polen Sept. 1977
- 145) J.J. Rush, H.E. Flotow, J. Chem. Phys. 48 3795 (1968)
- 146) G. Verdan, R. Rubin, W. Kley  
IAEA Symp. on Neutron Inelastic Scattering, Wien 1 223 (1968)
- 147) J.M. Rowe, Solid State Comm. 11 1299 (1972)
- 148) J.-M. Welter, wird veröffentlicht
- 149) H. Wagner, H. Horner, Adv. in Physics 23 587 (1974)
- 150) H. Horner, H. Wagner, J. Phys. C: Solid State Phys. 7, 3305 (1974)
- 151) H. Wagner, Ferienkurs des IFF 1975 "Gitterfehlordnung in Metallen"
- 152) J.W. Cahn, Trans. Met. Soc. AIME 242 166 (1968)
- 153) S. Amelinckx in "Frontiers in Material Science" Herausgeber: L.E. Murr, C. Stein; Marcel Dekker Inc., N.Y., Basel 1976
- 154) M. Amano, Y. Sasaki, phys. stat. sol. (a) 19 405 (1973)
- 155) M. Amano, Y. Sasaki, T. Kainuma, Trans. JIM 13 296 (1972)
- 156) H.K. Birnbaum, M.L. Grossbeck, M. Amano, J. Less-Common Metals 49 357 (1976)
- 157) Y. Sasaki, M. Amano, Trans. JIM 8 276 (1967)
- 158) G.C. Rauch, R.M. Rose, J. Wulff, J. Less-Common Metals 8 99 (1965)
- 159) V. Lottner, wird veröffentlicht
- 160) D.G. Westlake, S.T. Ockers, J. Less-Common Metals 42 255 (1975)
- 161) P. Lecocq, Ph.D. Thesis, Univ. of Illinois, Urbana (1974)
- 162) D.G. Westlake, J. Less-Common Metals 23 89 (1971)
- 163) T. Chiba, S. Takano, J. Phys. Soc. Jap. 31 1113 (1971)
- 164) J. Wanagel, S.L. Sass, B.W. Batterman, phys. stat. sol. (a) 10 49 (1972)
- 165) M.S. Rashid, T.E. Scott, J. Less Common Metals 31 377 (1973)
- 166) S. Takano, T. Suzuki, Acta Met. 22 265 (1974)
- 167) J. Wanagel, S.L. Sass, B.W. Batterman, Met. Trans. 5 105 (1974)